UNTERSUCHUNGEN AN ISOPOLYANIONEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Wilfried Höltje
aus Hannover

Göttingen 1966

Untersuchungen an Isopolyanionen des Molybdäns und Wolframs

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Wilfried Höltje
aus Hannover

Göttingen 1966

D 7

Referent: Prof. Dr. O. Glemser

Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Die vorliegenden Untersuchungen wurden unter der Leitung von Prof. Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen und im Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie in Göttingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danke ich sehr für sein Vertrauen und stetes Interesse und seine Förderung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. M. Eigen möchte ich für sein Entgegenkommen danken, das mir Messungen an der Temperatursprung-Apparatur ermöglichte.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Molmassebestimmungen durch Ultrazentrifugen-Sedimentationsanalyse	11
	2.1 Messungen nach dem Sedimentationsgeschwindigkeits-Verfahren	12
	2.2 Messungen nach dem Archibald-Verfahren	41
3	Potentiometrische und spektralphotometrische Untersuchungen	45
	3.1 Potentiometrische pH-Messungen	45
	3.2 UV-Absorptionsmessungen	59
4	Reaktionskinetische Untersuchungen	66
	4.1 Alkalische Desaggregation des Metawolframat-Ions	67
	4.2 Relaxationsmessungen nach der Temperatursprung-Methode	77
5	IR-Festkörper-Spektren	92
6	Zusammenfassung	99
	Literaturverzeichnis	101

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0041

1 Einleitung

Die einfachen Oxyanionen $[M^{VI}O_4]^{2-}$ der Elemente der VI. Gruppe des Periodensystems besitzen - wie auch eine Reihe anderer Oxyanionen - die Fähigkeit, zu diskreten Isopolyanionen zu aggregieren. Diese Tendenz ist bei den Nebengruppenelementen weitaus stärker ausgeprägt als bei den Hauptgruppenelementen: Während die Elemente Cr, Mo, W der Gruppe VIa bereits in verdünnten wässrigen Lösungen unter der Einwirkung von H^+-Ionen beständige Isopolyanionen bilden, sind die Anionen-Polymeren der Elemente S, Se, Te der Gruppe VIb erst unter verhältnismäßig rauhen Bedingungen zugänglich und im wesentlichen nur im festen Zustand stabil.

So kennt man verschiedene kristalline röntgenographisch untersuchte Pyro- und Trisulfate mit den Ionen $[O_3S\text{-}O\text{-}SO_3]^{2-}$ und $[O_3S\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_3]^{2-}$ (1), die durch Erhitzen von Hydrogensulfat im Vakuum bzw. durch Umsetzung von SO_3 mit dem betreffenden normalen Sulfat entstehen. Darüber hinaus wurden in 100 %iger Schwefelsäure die Spezies $HS_2O_7^-$ und $H_2S_2O_7$ beobachtet (2) und im Oleum mit Hilfe der Ramanspektroskopie Hinweise auf das Vorhandensein von $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$ und höheren Komplexen wie $H_2S_4O_{13}$ gefunden (3). Ein Kalium-Pyroselenat $K_2Se_2O_7$ ließ sich durch vorsichtiges Erhitzen von $KHSeO_4$ darstellen (4). Die thermische Entwässerung von Orthotellursäure $Te(OH)_6$ an der freien Atmosphäre führt zu fester, röntgenamorpher Polymetatellursäure der Zusammensetzung $[TeO_2(OH)_2]_n$ (5)(6); beim Erhitzen von Orthotellursäure im geschlossenen Rohr erhält man die vermutlich dreifach aggregierte, viskose Allotellursäure, die beim Lösen in Wasser innerhalb von 2 Tagen wieder vollständig zu monomerer Tellursäure zerfällt (5). Bei Konzentrationen >0.2 Mol $\cdot\ l^{-1}$ soll aber

auch in wässrigen Lösungen eine partielle Autokomplexbildung von Tellursäure zu dimeren, trimeren oder tetrameren Einheiten stattfinden (7)(8)(9)(5); analog wird von einer Aggregation des sauren Tellurat-Ions $H_5TeO_6^-$ zu den di- und tetranuklearen Spezies $HTe_2O_7^-$ und $Te_4O_{14}^{4-}$ in stark konzentrierten Lösungen berichtet (10).

Demgegenüber tritt die erwähnte, auch in verdünnten Lösungen vorhandene stärkere Aggregationsneigung der Gruppe VIa bereits in den Oxyanionen des Elements Cr in Erscheinung: Die bei Zusatz von H^+-Ionen in wässriger Lösung gebildeten $HCrO_4^-$-Ionen kondensieren in beträchtlichem Ausmaß zu $Cr_2O_7^{2-}$ (log K≈2). Stark angesäuerte Chromatlösungen müßten älteren Literaturangaben zufolge (11)(12)(13)(14) Tri- und Tetrachromat-Ionen enthalten, wofür jedoch bei neueren Diffusionsmessungen mit radioaktivem ^{51}Cr keine Anzeichen gefunden werden konnten (15), während in konzentrierten (>1.5M) Lösungen von CrO_3 in Wasser mit der gleichen Untersuchungsmethode die Ionen $Cr_3O_{10}^{2-}$ und $Cr_4O_{13}^{2-}$ beobachtet wurden (16).

Den Beweis für die Existenz der kristallinen Isopolychromate $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (17) und $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ (18) erbrachte die Röntgenstrukturbestimmung dieser Verbindungen, nachdem bis dahin nur analytische Daten über Bodenkörper in den ternären Systemen CrO_3 - NaOH - H_2O und CrO_3 - KOH - H_2O als Anhaltspunkte für das Auftreten von festen Isopolychromaten vorgelegen hatten (19).

Die bekannten kristallisierten Isopolychromate und -sulfate bestehen aus $M^{VI}O_4$-Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoff-Ecken linear miteinander verknüpft sind, und stellen gewissermaßen einen Ausschnitt aus der unendlich ausgedehnten Kettenstruktur der zugehörigen Oxide CrO_3 (20) und SO_3 (21) (in seinen asbestartigen α- und β-Modifikationen)

dar. Nach Struktur und Entstehungsweise können diese Isopolyanionen daher als Zwischenstufen zwischen den einfachen Oxyanionen und den korrespondierenden Oxiden aufgefaßt werden.

Ein ähnlich stetiger Übergang tritt jedoch bei den Oxyverbindungen der Elemente Mo und W nicht auf: Im Gegensatz zu den tetraedrischen Ionen MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} (Punktgruppe T_d) liegt im MoO_3 (22) nach einer neueren Untersuchung (23) die Sauerstoffkoordinationszahl des Mo zwischen 4 und 6, während die monokline (pseudo-rhombische) Raumtemperatur-Form des WO_3-Gitters als verzerrte Variante des ReO_3-Typs beschrieben werden kann (24) und idealisierte WO_6-Oktaeder enthält, die über sämtliche sechs Ecken mit anderen Oktaedern verbunden sind.

Es läßt sich so verstehen, daß die intermediären Isopolymolybdate und -wolframate im Vergleich zu den Polymeren der Sulfate und Chromate Formen von weitaus komplizierterem Bau und größerer Vielfalt aufweisen.

Die beiden Verbindungssysteme haben seit langem - erstmalig werden Para- und Meta-Molybdate (25) und -Wolframate (26) bereits vor über hundert Jahren erwähnt - immer wieder Interesse erweckt, können aber trotz einer umfangreichen Literatur (vgl. (27)(28)) bis heute nicht als vollständig aufgeklärt gelten. Umfassende Darstellungen des jeweiligen Forschungsstandes finden sich in Arbeiten von JANDER und JAHR [1934] (29), SOUCHAY [1943] (30), LINDQVIST [1950] (31), KEPERT [1962] (32), AVESTON et al. [1964] (33)(34) und GLEMSER et al. [1965] (35)(36), so daß hier nur ein kurzer Überblick über einige wesentliche Resultate und die Fragestellung gegenwärtiger Untersuchungen gegeben sei.

Isopolyanionen des Molybdäns und Wolframs existieren im kristallinen Zustand und in wässriger Lösung. Die Identifizierung polynuklearer Komplexe in Lösung ist fast immer sehr schwierig und stellt ein prinzipielles methodisches Problem dar (vgl. weiter unten), während der Aufbau der kristallinen Aggregationsprodukte im allgemeinen durch röntgenographische Analyse relativ zuverlässig ermittelt werden kann. Daher dienen die festen Isopolymolybdate und -wolframate, deren Struktur geklärt ist, oft als Basis für die Untersuchung des Lösungszustandes. Ihrer Struktur nach bekannt sind die Polyverbindungen $Na_2Mo_2O_7$, $Na_2W_2O_7$ (37), Paramolybdat der Bruttoformel $3\,(NH_4)_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ (38), Metamolybdat $(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 2.5\,H_2O$ (39), Parawolframat B $5\,Na_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot 28\,H_2O$ (40), Metawolframat $Na_2O \cdot 4\,WO_3 \cdot x\,H_2O$ (41) und $7\,Li_2WO_4 \cdot 4\,H_2O$ (42).

Die ersten beiden, aus einer Na_2MoO_4 - MoO_3 - bzw. Na_2WO_4 - WO_3 - Schmelze gewonnenen Verbindungen mit dem scheinbar niedrigsten Aggregationsgrad sind isomorph, enthalten jedoch keine diskreten dimeren Isopolyanionen, sondern aus Tetraedern und Oktaedern zusammengesetzte unendliche Ketten $[Mo_2O_7]_n^{2n-}$ bzw. $[W_2O_7]_n^{2n-}$.

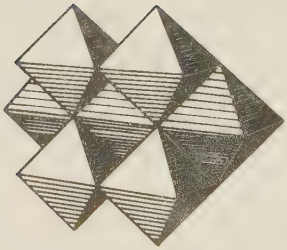
Abgeschlossene Anionen-Komplexe hingegen und damit Isopolyanionen im eigentlichen Sinne liegen in den übrigen Salzen vor, die sich - gemäß ihrer Stellung zwischen einfachen Oxyanionen und Oxiden - durch Umsetzung der normalen Molybdate bzw. Wolframate mit Hydronium - Ionen oder ihren Oxiden aus wässrigen Lösungen darstellen lassen. Ihr gemeinsames Kennzeichen ist der Aufbau aus MO_6-Oktaedern (M = Mo, W) und damit eine gegenüber dem monomeren Zustand ausgesprochen charakteristische Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 6.

Ammoniumparamolybdat enthält $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ -, Ammoniummetamolybdat $[Mo_8O_{26}]^{4-}$-Einheiten (Abb. 1). Die Anionen des Parawolframats B und des Metawolframats (Abb. 2) sind dodekamer, unterscheiden sich aber in der Anordnung der WO_6-Oktaeder; korrekt beschrieben werden sie - im Gegensatz zu älteren Formulierungen - durch die Summenformeln $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-} \cdot xH_2O^{+)}$ und $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} \cdot x\ H_2O$, nachdem mittels IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie der Beweis für die Existenz von OH-Gruppen neben Kristallwasser im Gitterkomplex erbracht werden konnte (36)(44).

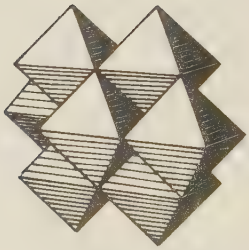
Das Lithiumwolframat 7 $Li_2WO_4 \cdot 4\ H_2O$, das aus äquimolaren Mengen Li_2CO_3 und WO_3 oder durch Zersetzen von Lithiumparawolframat mit LiOH entsteht, bildet einen Sonderfall: seine Elementarzelle enthält eine aus WO_6-Oktaedern aufgebaute W_4O_{16}-Gruppe im Zellenzentrum und gleichzeitig isolierte WO_4-Tetraeder auf den Kantenmitten.

Zwei weitere feste Isopolywolframate, Ψ-(Pseudo-) Metawolframat und Parawolframat A, sind noch nicht röntgenographisch untersucht. Ψ-Metawolframat konnte als schwerlösliches Kalium- und Bariumsalz durch rasches Ausfällen aus frisch, im Molverhältnis $[H^+]_t : [WO_4^{2-}]_t = 1.50$ angesäuerten Wolframatlösungen nur röntgenamorph gewonnen werden (30), während durch Verseifung von Wolfram(VI)säuretetraäthylester die Darstellung von kristallisierten Ammonium- und Piperidiniumsalzen des Parawolframats A gelang (45).

+) Ein abweichender Strukturvorschlag von LIPSCOMB (43), der einer Formulierung $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} \cdot x\ H_2O$ gleichkäme, ist vorläufig als hypothetisch anzusehen.



(a)



(b)

Abb.1 (a) Heptamolybdat - und (b) Oktamolybdat-Struktur

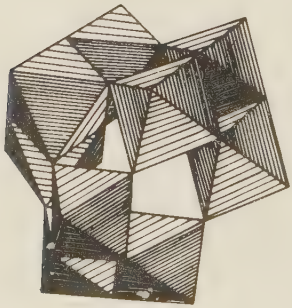


Abb.2 Metawolframat-Struktur

Durch chemische Analyse wurden sie als Meta- bzw. Parawolframate ($R_2O : WO_3$ = 1 : 4 bzw. 1 : 2.4, R = Alkali oder Ammonium) klassifiziert, von den stöchiometrisch entsprechenden Verbindungen Parawolframat B und ("echtem") Metawolframat aber durch IR-Absorptionsspektrum, ^{1}H-NMR-Spektrum im Fall der Metawolframate (36) bzw. Debyeogramm im Fall der Ammoniumparawolframate, Wasserlöslichkeit, pH-Wert und chemische Reaktionen der wässrigen Lösungen unterschieden.

Über die Struktur der beiden Verbindungen kann bislang folgendes ausgesagt werden: Im festen Kalium-Ψ-Metawolframat sind, wie IR- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen gezeigt haben (36)(44), Kristallwasser und OH-Gruppen vorhanden. Da außerdem - wie hier vorweggenommen sei (vgl. Abschnitt 2.2) - in der frisch hergestellten Lösung des Salzes ein Aggregationsgrad von etwa 24 beobachtet wird (46), erscheint eine Formulierung des Ψ-Metawolframat-Ions als $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{12-} \cdot x\, H_2O$ plausibel (36).

Sofern man auch hier für den Festkörperzustand den gleichen Kondensationsgrad - 6 in diesem Fall - voraussetzt, wie er für die Lösung ermittelt wurde (47)(48), gestattet der analytisch ermittelte, geringe H_2O-Gehalt des Piperidinium-Parawolframats A nur die Summenformeln $[HW_6O_{21}]^{5-}$ oder $[H_3W_6O_{22}]^{5-}$ und schließt damit die ringförmig aus WO_6-Oktaedern gebildete, von ANDERSON (49) postulierte Struktur aus, die 24 O-Atome und folglich das wasserreichere Ion $[H_7W_6O_{24}]^{5-}$ erfordert (45).

Die Verknüpfung des festen Zustandes mit dem Lösungszustand, etwa auf spektroskopischem Wege, ist nur in begrenztem Umfang möglich, so daß viele Untersuchungen auf wässrige Lösungen beschränkt bleiben

müssen. Die Bildung mononuklearer Komplexe läßt sich mit einer Reihe bewährter Verfahren im allgemeinen quantitativ und zuverlässig verfolgen (50)(51)(52); sobald jedoch Polynukleare höheren Aggregationsgrades auftreten, reicht bei Anwendung nur einer dieser Methoden die Anzahl und Genauigkeit der verfügbaren Meßdaten nicht mehr aus, um eine eindeutige Auswahl aus den a priori möglichen Reaktionsgleichgewichten zu treffen. Es ergeben sich dann - je nach der angewandten Methode - sehr unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten, wie die oben genannten Literaturübersichten und die Datensammlung "Stability Constants" (53) zeigen. Erschwerend kommt für das System H^+/WO_4^{2-} hinzu, daß dabei nicht nur Gleichgewichte zu ermitteln sind, sondern außerdem vorgelagerte metastabile Spezies und einseitig ablaufende Reaktionen.

Die Umsetzung von normalem Molybdat bzw. Wolframat mit H^+-Ionen, die sowohl protolytische wie auch Polymerisationsreaktionen umfaßt und sich in der allgemeinen Form

$$(1.1) \qquad r\,H^+ + q\,MO_4^{2-} \rightleftharpoons H_xM_qO_y^{(2q-r)} + n\,H_2O;$$

$$n = 4q - y = \frac{1}{2}(r - x)$$

beschreiben läßt, ist meistens anhand von Titrationskurven untersucht worden, wobei ein charakteristischer physikalisch-chemischer Parameter als Funktion des Verhältnisses der Totalkonzentrationen $p = [H^+]_t : [MO_4^{2-}]_t$ gemessen wurde. Zur Indizierung dienten konduktometrische, dilatometrische, thermometrische, Brechungsindex- und Dampfdruckmessungen; Polarographie, Papierchromatographie, Spektralphotometrie und Raman-Spektroskopie; Diffusions- und Dialyseverfahren, Salzkryoskopie, Ionenaustauschmethoden, Licht-

streuung und Ultrazentrifugen-Sedimentationsanalyse; potentiometrische pH-Messungen.

Die letztgenannte Methode, die es gestattet, den Umsatz des Reaktionspartners H^+ direkt und quantitativ zu bestimmen, wurde von SILLÉN und Mitarbeitern zu einem präzisen Untersuchungsverfahren für polynukleare Komplexbildung entwickelt (54) (55) (56), das nach Meinung der Autoren (57) eine vollständige Analyse des Systems ermöglicht, und auf zahlreiche Probleme angewandt (vgl. (58) (59) (53)).

Zweifel an seiner Aussageneindeutigkeit erscheinen jedoch berechtigt, wenn man bedenkt, daß SASAKI (60) mit Hilfe dieser Methode auch in erhitzten und ins Gleichgewicht gebrachten[+)] stark sauren ($Z > 1.4$)[++)] Polywolframatlösungen praktisch nur 6-Wolframate $H_nW_6O_{21}^{(6-n)-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) fand, während verschiedene andere Untersuchungen zeigten, daß unter diesen Bedingungen das Metawolframat-Ion vorherrscht, dessen 12-fache Aggregation durch Ultrazentrifugen-Molmassebestimmungen (vgl. auch Abschn. 2.1) gesichert werden konnte (36).

Diskrepanzen treten auch im Isopolymolybdat-System auf: Nach SASAKI und SILLEN (62) sind dort - abgesehen von den Mononuklearen und einem sehr viel größeren Komplex bei hohen Ansäuerungsverhältnissen - Hepta-Ionen von $Mo_7O_{24}^{6-}$ bis $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ vorhanden. Analoge

---

[+)] Solche Wolframat-Lösungen, die den stabilen Endzustand erreicht haben, werden von SCHWARZENBACH (61) als "äquilibriert" bezeichnet.

[++)] Zur Definition des Säuregrades Z vgl. Abschn. 3.1.

Aciditätsmessungen von AVESTON et al.(33) ließen sich jedoch mit mehreren Reaktionsschemata gleich gut erklären, unter denen dann der ramanspektroskopische Vergleich mit den Festkörpern - also eine "fingerprint"-Methode, deren Notwendigkeit als zusätzliches Beweismittel für die Existenz der einzelnen Spezies an sich auch SILLÉN betont (57) - zugunsten von Hepta- und Oktamolybdaten entschied.

In den Arbeiten von GLEMSER und Mitarbeitern über Isopolyanionenbildung wurden daher stets mehrere voneinander unabhängige und möglichst direkte Verfahren herangezogen (63)(64)(35)(36). Bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen, die der Klärung einiger der noch offenen oder umstrittenen Fragen in den Systemen H^+/MoO_4^{2-} und H^+/WO_4^{2-} dienen sollten, waren dies: Molmassebestimmungen mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge, potentiometrische pH-Bestimmungen, UV- und IR-Absorptionsmessungen und Messungen der chemischen Relaxation mittels der Temperatursprung-Methode nach EIGEN und De MAEYER (65).

2 Molmassebestimmungen durch Ultrazentrifugen-Sedimentationsanalyse

Bei der Untersuchung von Polyionen-Systemen ist es unerläßlich, die - zumindest ungefähre - Größe der gebildeten Komplexe auf direktem Wege zu ermitteln; die Möglichkeit dazu bietet neben der Lichtstreuung[+] die analytische Ultrazentrifuge (68)(69)(70)(71). Es stehen drei verschiedene Methoden mit jeweils mehreren Varianten zur Verfügung: die Gleichgewichtssedimentation, Messungen im Übergangszustand (Archibald-Versuche) und das Sedimentationsgeschwindigkeits-Verfahren. In Fortführung früherer Arbeiten in den Systemen H^+/MoO_4^{2-} und H^+/WO_4^{2-} (72)(48) wurden nach dem Sedimentationsgeschwindigkeits-Verfahren Molmassebestimmungen an Lösungen von kristallinem Natrium-Metawolframat und an acidifizierten Molybdat-Lösungen der Ansäuerungsverhältnisse p = 1,14 und p = 1.50[++] durchgeführt; nach der von TRAUTMAN modifizierten Archibald-Methode (73) wurde die Molmasse wässriger Lösungen von Kalium-Ψ-Metawolframat bestimmt.

Um den durch die elektrischen Ladungen der sedimentierenden Partikeln bedingten sog. primären Ladungseffekt (68) so weit wie möglich (74) auszuschalten, enthielten die untersuchten Lösungen stets 0.2 Mol NaCl bzw. KCl/Liter als Inertelektrolyt. Diese Begleitsalzkonzentration ist nicht so hoch, daß dadurch eine starke Ionenassoziation und eine evtl.

+) Zur Kritik an Diffusion, Dialyse und Salzkryoskopie als Molmassenbestimmungs-Verfahren vgl. (65)(66).

++) Die Messungen an Isopolymolybdat-Lösungen wurden gemeinsam mit Herrn Dr. S.I. Ali unternommen.

Beeinflussung der Ergebnisse hervorgerufen werden dürfte. Vom theoretischen Standpunkt aus sind die Zusammenhänge noch nicht völlig geklärt (vgl. (75)); bei empirischen Testversuchen von BAKER, LYONS und SINGER (76) an den Heteropolyanionen $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ und $PW_{12}O_{42}^{7-}$ erwies sich jedoch eine Neutralsalzkonzentration von 0.1 Mol·l^{-1} als geeignet.

2.1 Messungen nach dem Sedimentationsgeschwindigkeits-Verfahren

Die Ermittlung der Molmasse erfolgt bei dieser Methode gemäß der Svedberg-Gleichung+):

$$(2.1) \qquad \lim_{c_2 \to 0} \quad M_2 = \frac{RT}{(1 - v_2 \varrho_1)} \cdot \frac{s}{D}$$

c_2 = Konzentration der sedimentierenden Komponente 2 (hier das betr. Polyanion)

M_2 = Molmasse

R = Gaskonstante [erg/grad·Mol]

v_2 = partielles spezifisches Volumen

ϱ_1 = Dichte des Lösungsmittels (hier 0.2 M NaCl bzw. KCl)

s = Sedimentationskoeffizient [sec]

D = Diffusionskoeffizient [cm^2/sec]

+) Theoretische Begründung siehe (68) sowie u.a. R. HAASE in (75).

Zu bestimmen sind die Größen s und D in Abhängigkeit von der Konzentration c_2; ϱ_1 und v_2 (70) erhält man durch Pyknometermessungen.

Für die erforderlichen Sedimentationsmessungen stand eine auch schon früher benutzte (72)(48), inzwischen technisch verbesserte Phywe-Ultrazentrifuge mit Druckluft-Antrieb (Abb. 3) zur Verfügung. Einzelheiten der Versuchstechnik wie Rotortemperierung etc. sind bereits an anderer Stelle (48) ausführlich beschrieben worden. Der Sedimentationsvorgang wurde in einer Unterschichtungszelle ("synthetic boundary cell") (Abb. 6) beobachtet und über eine Schlierenoptik nach Philpot-Svensson (Abb. 4) als dn/dr = f(r) -Kurve (dn/dr = Brechungsindexgradient) in Abhängigkeit von der Zeit photographisch registriert.

Unter dem Mikrokomparator wurde die Verschiebung Δx des Gradientenmaximums in der Grenzschicht Lösung - Lösungsmittel gegenüber einer als Abbildung einer Rotor-Indexbohrung entstehenden unveränderlichen Bezugslinie ausgemessen und daraus nach Berücksichtigung des photographischen Vergrößerungsfaktors (von der Größenordnung 2) und des Abstandes Rotationszentrum - Indexbohrung die Größe log r erhalten, die, gegen die Zeit t aufgetragen, eine Gerade ergeben sollte, aus deren Steigung sich der Sedimentationskoeffizient s entnehmen läßt, da s nach SVEDBERG (68) als Sedimentationsgeschwindigkeit im Einheitsfeld

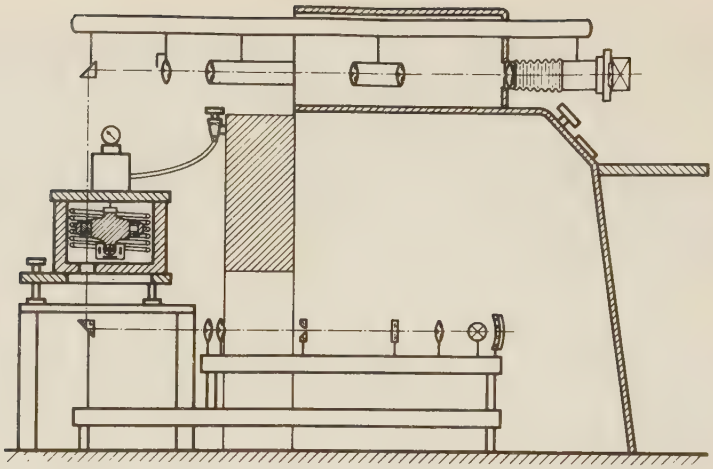
$$(2.2) \qquad s = \frac{dr/dt}{\omega^2 r}$$

r = Abstand vom Rotationszentrum
ω = Winkelgeschwindigkeit [sec^{-1}]

definiert ist, woraus bei s = const.

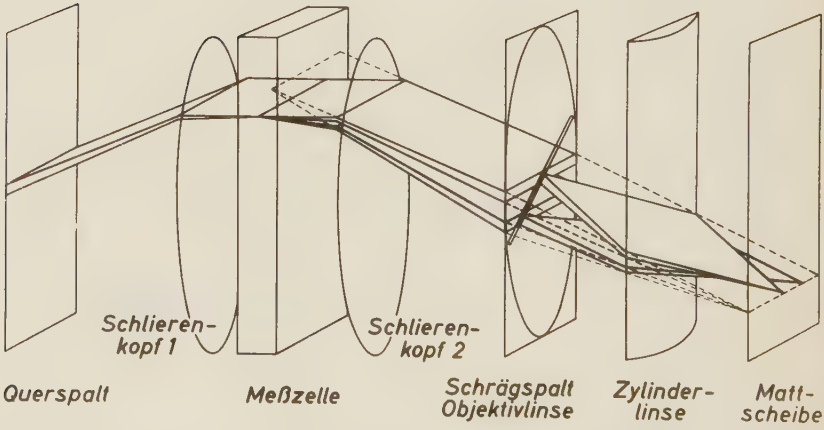
$$(2.3) \qquad \ln r = s \cdot \omega^2 \cdot t + \text{const.}$$

folgt.



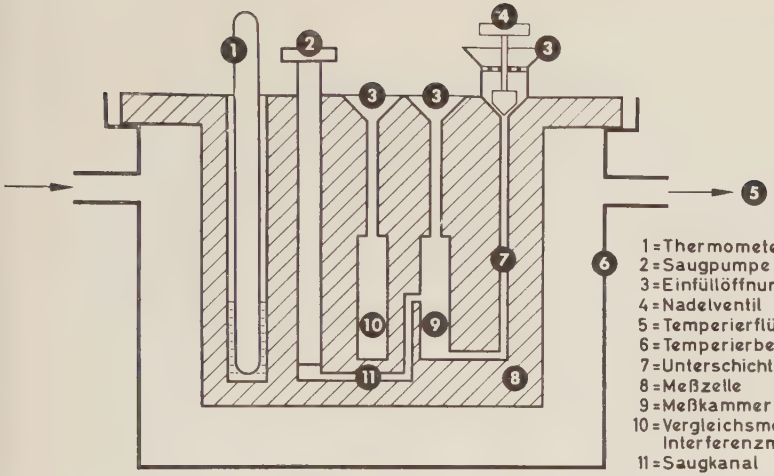
Schematischer Aufbau der Ultrazentrifuge.

Abb. 3



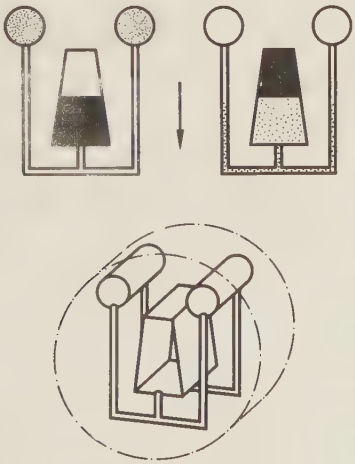
Strahlengang in der Philpot – Svensson – Anordnung.

Abb. 4



Diffusionsmeßzelle nach dem Unterschichtungsverfahren.

Abb. 5



Ultrazentrifugen – Unterschichtungszelle nach G. Meyerhoff.

Abb. 6

Da s und D auf die gleiche Temperatur - üblicherweise 20°C - bezogen sein müssen, diese aber aus experimentellen Gründen sich nicht immer einhalten läßt, muß gegebenenfalls eine Umrechnung vorgenommen werden, die die Änderung von Viskosität, partiellem spezifischem Volumen und Lösungsmitteldichte mit der Temperatur einbezieht. Ein Teil dieser Faktoren ist bei den untersuchten Systemen vernachlässigbar klein (vgl. (48)), so daß sich die Normierungsbedingung für s zu

$$(2.4) \qquad s_{20} = s_{\vartheta} \cdot \frac{\eta^{o}_{\vartheta}}{\eta^{o}_{20}} = s_{\vartheta} \cdot f_1$$

η^{o}_{ϑ} = Viskosität von Wasser bei der Temperatur ϑ °C

η^{o}_{20} = Viskosität von Wasser bei 20°C

reduziert. Werte für f_1 finden sich bei SVEDBERG (68).

Die Diffusionsmessungen wurden getrennt in einer speziellen Unterschichtungs-Diffusionsmeßzelle (Abb. 5), jedoch mit dem optischen System der Ultrazentrifuge vorgenommen. Die nach dem Unterschichten des Lösungsmittels mit der Lösung entstehenden glockenförmigen Gradientenkurven, die unter den gewählten Bedingungen die Gestalt der Gaußschen Fehlerverteilungsfunktion

$$(2.5) \qquad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left[-x^2/4\,Dt\right]$$

c_o = Anfangskonzentration der Lösungsschicht

haben, wurden wieder als Funktion der Zeit photographisch registriert und unter dem Meßmikroskop nach der Wendepunktmethode zur Ermittlung von D vermessen. Es gilt

(2.6) $$x_{wp}^2 = 2\,Dt$$

$2\,x_{wp}$ = "Wendepunktsbreite" (Abszissendifferenz am Wendepunkt).

Man ermittelt die Höhe der Gradientenkurve am Maximum, $\bar{y}_{max}$, von der Grundlinie aus, gewinnt durch Multiplikation mit dem Faktor $e^{-1/2} = 0.606$ die Ordinate $\bar{y}_{wp}$ der Wendepunkte und stellt deren Abszissen-Differenz $2\,\bar{x}_{wp}$ fest, aus der sich nach Eliminieren des photographischen Vergrößerungsfaktors die "wahre" Größe x_{wp}^2 ergibt; nach Gl. (2.6) liefert die graphische Darstellung als Funktion der Zeit den Diffusionskoeffizienten D. Die Diffusionszelle ließ sich soweit thermostatisieren, daß stets eine Meßtemperatur von 20.0°C (± 0.05°) eingehalten werden konnte.

a) Das als Ausgangsprodukt für die Metawolframat-Lösungen dienende kristalline Natrium-Metawolframat wurde durch Umsetzung von Natrium-Parawolframat mit $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ [+)] in folgender Weise gewonnen: In einen Dreihalskolben wurde durch den mittleren Kolbenansatz ein KPG-Flügel-Rührer eingeführt; die beiden anderen Schliffansätze trugen einen Dimroth-Kühler und einen Tropftrichter, der eine wässrige Suspension von $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ aufnahm. Eine Lösung von 40 g Natriumparawolframat in 600 ml Wasser wird im Kolben erhitzt, am Sieden gehalten und tropfenweise mit der Wolframtrioxid-Suspension versetzt. Dabei tritt nach jedem Tropfen eine vorübergehende gelbe Trübung der sonst klaren Lösung auf, die aber durch sofortige Reaktion zu Metawolframat wieder aufgehoben wird. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die Umsetzung des vorhergehenden Tropfens

+) Zur Reindarstellung dieser beiden Komponenten vgl. (48).

beendet war, bevor erneut $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ zufloß. Das Ende der Gesamtreaktion kündigt sich durch eine bleibende Gelbfärbung und Trübung der Reaktionslösung an. Es wird dann vorsichtshalber noch ein Überschuß an $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ zugefügt und die Mischung ca. 2 Stdn. am Sieden gehalten, bis eine filtrierte Probe der Reaktionslösung bei Zugabe von 0.3 ml halbkonzentrierter Salzsäure (d = 1.12) keinen Niederschlag von $WO_3 \cdot aq$ mehr zeigt. Die gesamte Reaktionslösung wird dann zunächst durch eine Glasfritte G3 und anschließend noch einmal durch ein Membranfilter 4 filtriert, auf dem Wasserbad bis zur sirupösen Konsistenz eingeengt und durch Abkühlung im Eisbad und Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Das gewonnene Salz wird aus wenig heißem Wasser umkristallisiert, abfiltriert, auf der Glasfritte im Luftstrom der Wasserstrahlpumpe getrocknet (wobei die Glasfritte zum Schutze gegen Staub mit Filtrierpapier abgedeckt ist) und anschließend für einige Tage zwischen Filtrierpapier an der Luft aufbewahrt.

Zur Charakterisierung der Substanz als Metawolframat dienten chemische Analyse und IR-Absorptionsspektrum (36) (48).

Sedimentationsmessungen wurden an 1 - 5 %igen (g/ml) - entsprechend ca. $3 \cdot 10^{-3}$ - $1.5 \cdot 10^{-2}$ M - wässrigen Lösungen von Natrium-Metawolframat (Inertelektrolytgehalt 0.2 M NaCl bzw. 1 M NaCl bei Konzentrationen > 2 %) durchgeführt; zu unterschichtendes Lösungsmittel war in allen Fällen eine wässrige 0.2 M NaCl-Lösung. Ein größerer Konzentrationsbereich, der eine bessere Extrapolation auf $c_2 = 0$ (vgl. Gl. (2.1)) ermöglichen könnte, ließ sich nicht erfassen, da einerseits bei niedrigeren Konzentrationen die Brechungsindexdifferenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel so gering werden, daß nur noch undeutliche Gradientenkurven entstehen, bei höheren Konzentrationen (bereits ab 4 %) andererseits - wie auch schon früher festgestellt wurde (48) - ungewöhnliche

Tab. 1: Sedimentationsdaten von Natriummetawolframat

Versuch Nr.	t [min]	Δx [cm]	log r	ϑ [°C]	f_1	s_{20} [10^{-13} sec]
S 100 (c=1%)	0	1.8354	0.81 807	22.0	0.9525	3.40
	3	1.8612	0.81 889			
	6	1.8809	0.81 950			
	9	1.9070	0.82 031			
	12	1.9357	0.82 121			
	15	1.9569	0.82 188			
	18	1.9808	0.82 262			
	21	2.0070	0.82 343			
S 101 (c=2%)	0	1.8768	0.81 937	23.2	0.9256	3.28
	2	1.8993	0.82 008			
	4	1.9072	0.82 032			
	6	1.9210	0.82 075			
	8	1.9425	0.82 142			
	11	1.9548	0.82 181			
	14	1.9952	0.82 306			
	17	2.0180	0.82 377			
S 102 (c=2%)	0	-	-	21.85	0.9560	3.41
	2	1.7949	0.81 667			
	4	1.8111	0.81 731			
	6	1.8290	0.81 787			
	9	1.8450	0.81 837			
	12	1.8736	0.81 927			
	15	1.9002	0.82 010			
	18	1.9224	0.82 080			
S 103 (c=4%)	0	1.8101	0.81 727	22.1	0.9502	3.96
	3	1.8412	0.81 825			
	6	1.8713	0.81 919			
	9	1.8983	0.82 004			
	12	1.9271	0.82 094			
	15	1.9533	0.82 177			
	18	1.9848	0.82 275			
	21	2.0100	0.82 353			

Versuch Nr.	t [min]	Δx [cm]	log r	ϑ [°C]	f_1	s_{20} [10^{-13} sec]
S 104 (c=4%)	0	1.8336	0.81 801	21.9	0.9548	3.70
	3	1.8565	0.81 873			
	6	1.8874	0.81 970			
	9	1.9068	0.82 031			
	12	1.9431	0.82 144			
	15	1.9628	0.82 206			
	18	1.9918	0.82 296			
	21	-	-			
S 105 (c=5%)	0	1.8862	0.81 966	21.9	0.9548	3.94
	3	1.9216	0.82 077			
	7	1.9581	0.82 191			
	10	1.9869	0.82 281			
	13	2.0151	0.82 368			
	16	2.0459	0.82 464			
	19	2.0708	0.82 541			
	23	2.1056	0.82 648			
S 106 (c=5%)	0	1.9462	0.82 154	22.9	0.9322	3.86
	3	1.9749	0.82 244			
	7	2.0215	0.82 389			
	10	2.0523	0.82 483			
	14	2.0852	0.82 586			
	18	2.1169	0.82 683			
	22	2.1575	0.82 808			
	26	2.2007	0.82 940			
S 107 (c=2%)	0	1.9234	0.82 083	23.7	0.9147	3.41
	3	1.9510	0.82 169			
	6	1.9771	0.82 250			
	9	2.0069	0.82 343			
	13	2.0444	0.82 459			
	17	2.0749	0.82 554			
	21	2.1070	0.82 652			
	25	2.1368	0.82 744			

Versuch Nr.	t [min]	Δ x [cm]	log r	ϑ [°C]	f_1	s_{20} [10^{-13} sec]
	0	1.8505	0.81 855			
	3	1.8700	0.81 916			
	7	1.9047	0.82 024			
S 108	10	1.9307	0.82 105	23.35	0.9223	3.52
(c=2%)	13	1.9626	0.82 205			
	16	1.9885	0.82 286			
	19	-	-			
	22	2.0380	0.82 440			
	0	1.9079	0.82 034			
	3	1.9326	0.82 111			
	7	1.9645	0.82 211			
S 109	10	1.9942	0.82 304	23.45	0.9202	3.61
(c=2%)	13	2.0201	0.82 384			
	16	2.0498	0.82 476			
	19	2.0788	0.82 566			
	22	2.1038	0.82 642			
	0	1.9327	0.82 112			
	3	1.9555	0.82 183			
	6	1.9825	0.82 267			
S 110	9	2.0100	0.82 353	25.95	0.8681	3.30
(c=2%)	12	2.0320	0.82 420			
	15	2.0577	0.82 501			
	18	2.0928	0.82 608			
	21	2.1147	0.82 676			
	0	1.8134	0.81 738			
	3	1.8352	0.81 804			
	6	1.8609	0.81 888			
S 111	9	1.8873	0.81 970	23.75	0.9136	3.38
(c=2%)	12	1.9136	0.82 052			
	15	1.9372	0.82 126			
	18	1.9623	0.82 205			
	21	1.9898	0.82 290			

Versuch Nr.	t [min]	Δ x [cm]	log r	ϑ [°C]	f_1	s_{20} [10^{-13} sec]
	0	1.7792	0.81 630			
	4	1.8168	0.81 749			
	8	1.8465	0.81 842			
S 112	13	1.8790	0.81 944	20.8	0.9806	3.46
(c=2%)	17	1.9147	0.82 056			
	21	1.9539	0.82 178			
	25	1.9819	0.82 265			
	29	2.0193	0.82 381			
	0	1.8249	0.81 774			
	4	1.8610	0.81 888			
	8	1.8926	0.81 987			
S 113	12	1.9221	0.82 079	21.7	0.9595	3.39
(c=2%)	16	1.9500	0.82 166			
	20	1.9879	0.82 283			
	24	2.0208	0.82 386			
	28	2.0544	0.82 490			
	0	1.6499	0.81 220			
	5	1.6947	0.81 363			
	11	1.7449	0.81 522			
S 114	15	1.7701	0.81 602	21.25	0.9700	3.54
(c=2%)	20	1.8161	0.81 747			
	25	1.8578	0.81 877			
	30.5	1.9034	0.82 020			
	35	1.9419	0.82 141			

Abweichungen der Werte auftreten, die sich auch durch erhöhten Neutralsalzzusatz nicht kompensieren ließen: Eigenartigerweise nimmt bei diesen Konzentrationen (Tab. 1, Versuch Nr. 103 bis 106) der Sedimentationskoeffizient zu, während normalerweise s mit wachsender Konzentration kleiner wird. Das hier beobachtete Verhalten ist im allgemeinen auf Assoziation der sedimentierenden Partikeln zurückzuführen (70), ein Effekt, der aber angesichts der hohen gleichsinnigen Ladung der Polyanionen keine Rolle spielen kann. In diesem Falle scheinen starke interionische Wechselwirkungen die Ursache zu sein.

Es wurde daher eine Konzentration von 2 %, entsprechend ca. $6 \cdot 10^{-3}$ M, als optimal angesehen und bei der Auswertung allein berücksichtigt. Die Diffusionsmessungen wurden ebenfalls nur bei dieser Konzentration durchgeführt. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung unterblieb demgemäß in beiden Fällen. Es kann auf Grund früherer Untersuchungen (76) (72) (48) angenommen werden, daß die durch die Konzentrationsabhängigkeit gegebene Variationsbreite der Werte die maximale Meßfehlergrenze von schätzungsweise $\pm$ 10 % nicht überschreitet.

Tab. 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Sedimentations- und Diffusionsmessungen an Natrium-Metawolframat-Lösungen. Die Rotordrehzahl bei den Ultrazentrifugen-Versuchen betrug stets 50 000 Upm (Umdrehungen pro Minute). Die Transportkoeffizienten s und D für jeweils einen Versuch wurden aus den Wertepaaren log r, t bzw. x_{wp}^2, t nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe einer elektrischen Tischrechenmaschine ermittelt. Daneben wurde auf graphischem Wege die Linearität nach Gl. (2.3) und Gl. (2.6) überprüft.

Als arithmetisches Mittel ergibt sich ein Sedimentationskoeffizient von $\bar{s}_{20} = 3.43 \cdot 10^{-13}$ sec $\pm$ 3 % und ein Diffusionskoeffizient von $\bar{D}_{20} = 3.56 \cdot 10^{-6}$ cm$^2 \cdot$ sec^{-1} $\pm$ 3 %. Bei einem pyknometrisch bestimmten

Tab. 2: Diffusionsdaten von Natriummetawolframat

Versuch Nr.	t [min]	$\bar{y}_{max}$ [cm]	$2\,\bar{x}_{wp}$ [cm]	x^2_{wp} [cm^2]	D_{20} [$cm^2 \cdot sec^{-1}$]
D 101 (c=2%)	0	1.1553	0.1710	$1.195 \cdot 10^{-3}$	$3.44 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.8644	0.2316	$2.192 \cdot$ "	
	4.0	0.7387	0.2725	$3.035 \cdot$ "	
	7.0	0.6140	0.3269	$3.367 \cdot$ "	
	10.0	0.5417	0.3683	$5.544 \cdot$ "	
	13.0	0.4861	0.4098	$6.863 \cdot$ "	
	16.0	0.4472	0.4411	$7.952 \cdot$ "	
	19.0	0.4147	0.4707	$9.055 \cdot$ "	
D 102 (c=2%)	0	0.9830	0.2029	$1.683 \cdot 10^{-3}$	$3.53 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7971	0.2508	$2.571 \cdot$ "	
	4.0	0.6881	0.2907	$3.454 \cdot$ "	
	6.0	0.6156	0.3270	$4.370 \cdot$ "	
	9.0	0.5414	0.3688	$5.559 \cdot$ "	
	12.0	0.4878	0.4136	$6.991 \cdot$ "	
	15.0	0.4477	0.4465	$8.148 \cdot$ "	
	18.0	0.4136	0.4751	$9.225 \cdot$ "	
D 103 (c=2%)	0	0.9422	0.2138	$1.868 \cdot 10^{-3}$	$3.51 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7668	0.2644	$2.857 \cdot$ "	
	4.0	0.6741	0.3052	$3.807 \cdot$ "	
	6.0	0.6061	0.3352	$4.592 \cdot$ "	
	9.0	0.5345	0.3720	$5.656 \cdot$ "	
	12.0	0.4881	0.4180	$7.141 \cdot$ "	
	15.0	0.4477	0.4522	$8.357 \cdot$ "	
	18.5	0.4117	0.4878	$9.725 \cdot$ "	
D 104 (c=2%)	0	1.0183	0.1988	$1.615 \cdot 10^{-3}$	$3.56 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.8300	0.2499	$2.552 \cdot$ "	
	4.0	0.7034	0.2904	$3.447 \cdot$ "	
	6.0	0.6292	0.3244	$4.301 \cdot$ "	
	10.5	0.5208	0.3911	$6.251 \cdot$ "	
	13.5	0.4754	0.4278	$7.480 \cdot$ "	
	16.5	0.4364	0.4630	$8.761 \cdot$ "	
	19.5	0.4067	0.4938	$9.966 \cdot$ "	

Versuch Nr.	t [min]	$\bar{y}_{max}$ [cm]	$2\,\bar{x}_{wp}$ [cm]	x^2_{wp} [cm^2]	D_{20} [$cm^2 \cdot sec^{-1}$]
D 105 (c=2%)	0	1.0222	0.1824	$1.350 \cdot 10^{-3}$	$3.82 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7859	0.2445	2.443· "	
	4.0	0.6802	0.2891	3.416· "	
	6.0	0.6068	0.3278	4.392· "	
	9.0	0.5322	0.3758	5.772· "	
	12.0	0.4780	0.4188	7.168· "	
	15.0	0.4425	0.4534	8.402· "	
	18.0	0.4114	0.4855	9.633· "	
D 106 (c=2%)	0	0.8445	0.2229	$2.031 \cdot 10^{-3}$	$3.61 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7137	0.2663	2.898· "	
	4.0	0.6293	0.3071	3.854· "	
	6.0	0.5680	0.3355	4.600· "	
	9.0	0.5065	0.3781	5.843· "	
	12.0	0.4600	0.4202	7.216· "	
	15.0	0.4242	0.4562	8.506· "	
	18.5	0.3978	0.4975	10.115· "	
D 107 (c=2%)	0	0.8927	0.2237	$2.045 \cdot 10^{-3}$	$3.47 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7525	0.2692	2.962· "	
	4.5	0.6441	0.3147	4.048· "	
	7.0	0.5721	0.3539	5.119· "	
	10.0	0.5148	0.3992	6.513· "	
	13.0	0.4721	0.4266	7.438· "	
	16.0	0.4370	0.4642	8.807· "	
	19.0	0.4168	0.4949	10.01 · "	
D 108 (c=2%)	0	0.9329	0.2053	$1.723 \cdot 10^{-3}$	$3.61 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7693	0.2509	2.573· "	
	4.0	0.6550	0.2928	3.504· "	
	6.0	0.5873	0.3320	4.505· "	
	9.0	0.5184	0.3760	5.778· "	
	12.0	0.4696	0.4161	7.076· "	
	15.0	0.4303	0.4530	8.387· "	
	18.0	0.4033	0.4790	9.377· "	

Versuch Nr.	t [min]	$\bar{y}_{max}$ [cm]	$2\,\bar{x}_{wp}$ [cm]	x^2_{wp} [cm^2]	D_{20} [$cm^2 \cdot sec^{-1}$]
D 109 (c=2%)	0	0.9522	0.2339	$2.236 \cdot 10^{-3}$	$3.39 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7993	0.2772	$3.140 \cdot$ "	
	4.0	0.7135	0.3094	$3.912 \cdot$ "	
	6.0	0.6468	0.3412	$4.758 \cdot$ "	
	9.0	0.5802	0.3814	$5.945 \cdot$ "	
	12.0	0.5252	0.4190	$7.175 \cdot$ "	
	15.0	0.4844	0.4539	$8.420 \cdot$ "	
	18.0	0.4520	0.4839	$9.570 \cdot$ "	
D 110 (c=2%)	0	0.9658	0.2134	$1.861 \cdot 10^{-3}$	$3.62 \cdot 10^{-6}$
	2.0	0.7932	0.2605	$2.773 \cdot$ "	
	4.0	0.6928	0.2987	$3.647 \cdot$ "	
	6.0	0.6210	0.3376	$4.658 \cdot$ "	
	9.0	0.5424	0.3778	$5.833 \cdot$ "	
	12.0	0.4945	0.4148	$7.032 \cdot$ "	
	15.0	0.4503	0.4557	$8.487 \cdot$ "	
	18.0	0.4224	0.4874	$9.709 \cdot$ "	

partiellen spezifischen Volumen von $v_2 = 0.155\ cm^3 \cdot g^{-1}$ und einer Lösungsmitteldichte von $\rho_1 = 1.0058$ (72) resultiert nach Gl. (2.1) für das Metawolframat-Anion eine Molmasse von $M = 2780\ g \cdot Mol^{-1}$. Der theoretische Wert für $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ beträgt $M = 2845\ g \cdot Mol^{-1}$.

b) Zur Herstellung der untersuchten Isopolymolybdat-Lösungen dienten als Ausgangskomponenten wässrige Lösungen von Natriummonomolybdat $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Reinheitsgrad p.a., wie alle übrigen benutzten Chemikalien), die mit der für die Gesamtlösung erforderlichen Menge NaCl versetzt waren, und n/10 HCl (Titrisol-Reagenz, Merck). Nach dem Zusammengeben in den gewünschten Molverhältnissen $[H^+]_t : [MoO_4^{2-}]_t = 1.143$ bzw. 1.50 wurde die Versuchslösung in einem mit Schliffstopfen verschließbaren Erlenmeyer-Kolben durch anhaltendes kräftiges Schütteln gründlich durchmischt. Als optimal - im oben diskutierten Sinn - erwiesen sich Konzentrationen um $0.05\ Mol \cdot l^{-1}$ (bezogen auf MoO_4^{2-}).

Die Tabellen 3 - 6 geben eine Auswahl der gemessenen Daten wieder. Da bei den hier zu ermittelnden Molmassen von ca. $1000\ g \cdot Mol^{-1}$ die unterste Grenze der Anwendbarkeit dieses Verfahrens erreicht ist, wurden die Auswertungen nur auf graphischem Wege vorgenommen, wobei die Güte der erhaltenen Geraden und stark streuende Werte leichter erkannt werden können.

Für Isopolymolybdatlösungen des Ansäuerungsgrades $p = 1.50$ ergaben sich die durchschnittlichen Koeffizienten $\bar{s}_{20} = 1.73 \cdot 10^{-13}$ sec und $\bar{D}_{20} = 4.77 \cdot 10^{-6}\ cm^2 \cdot sec^{-1}$ und mit $v_2 = 0.203\ cm^3 \cdot g^{-1}$ (72) eine mittlere Molmasse von $M = 1110\ g \cdot Mol^{-1}$. Bei $p = 1.14$ erhält man $\bar{s}_{20} = 1.63 \cdot 10^{-13}$ sec und $\bar{D}_{20} = 4.75 \cdot 10^{-6}\ cm^2 \cdot sec^{-1}$ und über $v_2 = 0.207\ cm^3 \cdot g^{-1}$ (72) ein Molmassenmittel von $M = 1060\ g \cdot Mol^{-1}$.

Tab. 3: Sedimentationsdaten von Polymolybdatlösungen p = 1.50

Versuch Nr.	t [min]	Δx [cm]	log r	ϑ [°C]	f_1	s_{20} [10^{-13} sec]
	0	1.9102	0.82 042			
	2	1.9189	0.82 069			
	4	1.9275	0.82 096			
S 300	6	1.9337	0.82 116	21.2	0.9711	1.68
(0.05 M)	9	1.9481	0.82 160			
	12	1.9587	0.82 193			
	15	1.9686	0.82 224			
	18	1.9802	0.82 260			
	0	1.8434	0.81 833			
	3	1.8531	0.81 863			
	6	1.8673	0.81 907			
S 301	9	1.8822	0.81 953	22.1	0.9502	1.80
(0.05 M)	12	1.8937	0.81 990			
	15	1.9081	0.82 035			
	18	1.9173	0.82 063			
	21	1.9308	0.82 106			
	0	1.7521	0.81 544			
	4	1.7685	0.81 597			
	8	1.7852	0.81 650			
S 302	12	1.7990	0.81 692	20.7	0.9831	1.71
(0.05 M)	16	1.8132	0.81 738			
	20	1.8292	0.81 788			
	24	1.8471	0.81 843			
	28	1.8624	0.81 892			

Tab. 4: Diffusionsdaten von Polymolybdatlösungen p = 1.50

Versuch Nr.	t [min]	$\bar{y}_{max}$ [cm]	$2\,\bar{x}_{wp}$ [cm]	x^2_{wp} [cm^2]	D_{20} [$cm^2 \cdot sec^{-1}$]
	0	0.8175	0.2710	$3.001 \cdot 10^{-3}$	
	2.5	0.6655	0.3332	$4.537 \cdot$ "	
	4.0	0.6039	0.3721	$5.659 \cdot$ "	
D 300	6.0	0.5453	0.4059	$6.734 \cdot$ "	$5.00 \cdot 10^{-6}$
(0.05 M)	9.0	0.4871	0.4572	$8.543 \cdot$ "	
	12.0	0.4440	0.4959	$10.050 \cdot$ "	
	15.0	0.4059	0.5409	$11.958 \cdot$ "	
	18.0	0.3778	0.5809	$13.791 \cdot$ "	
	0	0.8757	0.2534	$2.624 \cdot 10^{-3}$	
	1.5	0.7496	0.2938	$3.528 \cdot$ "	
	3.0	0.6768	0.3306	$4.467 \cdot$ "	
D 301	5.0	0.5914	0.3790	$5.871 \cdot$ "	$5.10 \cdot 10^{-6}$
(0.05 M)	7.0	0.5378	0.4157	$7.063 \cdot$ "	
	10.0	0.4767	0.4661	$8.879 \cdot$ "	
	13.0	0.4345	0.5066	$10.49 \cdot$ "	
	16.0	0.3973	0.5501	$12.37 \cdot$ "	
	0	0.9550	0.2331	$2.221 \cdot 10^{-3}$	
	1.5	0.8012	0.2780	$3.159 \cdot$ "	
	3.0	0.7019	0.3212	$4.217 \cdot$ "	
D 302	5.0	0.6186	0.3690	$5.565 \cdot$ "	$5.31 \cdot 10^{-6}$
(0.05 M)	7.0	0.5628	0.4032	$6.644 \cdot$ "	
	10.0	0.4979	0.4580	$8.573 \cdot$ "	
	13.0	0.4559	0.5028	$10.332 \cdot$ "	
	16.0	0.4151	0.5495	$12.34 \cdot$ "	

Tab. 5: Sedimentationsdaten von Polymolybdatlösungen p = 1.14

Versuch Nr.	t [min]	Δ x [cm]	log r	ϑ [°C]	f_1	s_{20} [10^{-13} sec]
S 303 (0.05 M)	0	1.7868	0.81 654	20.7	0.9831	1.46
	3	1.7980	0.81 689			
	6	1.8062	0.81 716			
	9	1.8137	0.81 739			
	12	1.8264	0.81 779			
	15	1.8336	0.81 802			
	18	1.8448	0.81 837			
	21	1.8540	0.81 866			
S 304 (0.05 M)	0	1.9549	0.82 181	19.2	1.0201	1.71
	3	1.9708	0.82 230			
	6	1.9811	0.82 263			
	9	1.9924	0.82 298			
	12	2.0040	0.82 334			
	15	2.0145	0.82 366			
	18	2.0292	0.82 142			
	21	2.0408	0.82 448			
S 305 (0.05 M)	0	2.1249	0.82 708	16.5	1.0921	1.68
	4	2.1361	0.82 742			
	8	2.1541	0.82 798			
	12	2.1660	0.82 834			
	16	2.1801	0.82 877			
	20	2.1920	0.82 914			
	24	2.2070	0.82 960			
	28	2.2229	0.83 008			

Tab. 6: Diffusionsdaten von Polymolybdatlösungen p = 1.14

Versuch Nr.	t [min]	$\bar{y}_{max}$ [cm]	$2\,\bar{x}_{wp}$ [cm]	x^2_{wp} [cm^2]	D_{20} [$cm^2 . sec^{-1}$]
D 303 (0.05 M)	0	1.2262	0.2821	$3.252 \cdot 10^{-3}$	$4.79 \cdot 10^{-6}$
	2.0	1.0447	0.3327	4.524 · "	
	4.0	0.9279	0.3724	5.668 · "	
	6.0	0.8498	0.4096	6.857 · "	
	9.0	0.7599	0.4556	8.483 · "	
	12.0	0.6917	0.4954	10.03 · "	
	15.0	0.6402	0.5386	11.86 · "	
	18.0	0.6058	0.5665	13.12 · "	
D 304 (0.05 M)	0	0.9497	0.2261	$2.089 \cdot 10^{-3}$	$4.75 \cdot 10^{-6}$
	1.5	0.7968	0.2684	2.994 · "	
	3.0	0.6952	0.3077	3.869 · "	
	5.0	0.6241	0.3455	4.879 · "	
	7.0	0.5538	0.3884	6.165 · "	
	10.0	0.4849	0.4347	7.723 · "	
	13.0	0.4395	0.4830	9.534 · "	
	16.0	0.4057	0.5192	11.02 · "	
D 305 (0.05 M)	0	0.8719	0.2423	$2.399 \cdot 10^{-3}$	$4.83 \cdot 10^{-6}$
	1.5	0.7408	0.2848	3.314 · "	
	3.0	0.6623	0.3244	4.301 · "	
	5.0	0.5811	0.3630	5.385 · "	
	7.0	0.5253	0.3983	6.483 · "	
	10.0	0.4711	0.4398	7.905 · "	
	13.0	0.4382	0.4742	9.189 · "	
	16.0	0.3932	0.5335	11.63 · "	

Diskussion der Ergebnisse:

a) Beim Metawolframat besteht eine gute numerische Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Molmassewert und dem für das Ion $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ berechneten, das als diskrete Baueinheit in den festen Metawolframat-Salzen vorliegt (36).

HOLZNAGEL (72) (77) hatte bereits durch Ultrazentrifugen-Versuche die Molmassen von Metawolframat-Lösungen der Ansäuerungsgrade p = 1.58 - 2.00 bestimmt, die durch Acidifizierung und Äquilibrieren von aufgelöstem Natrium-Parawolframat entstanden waren, und dabei einen mittleren Aggregationsgrad 12 gefunden. Nun können aber gerade beim Ansäuern durch vorübergehend hohe lokale Protonenkonzentrationen Kolloide+) wechselnder Größe gebildet werden (vgl. (32)); derartige Erscheinungen treten offenbar bevorzugt im System H^+/WO_4^{2-} auf (32) (79) und erklären vermutlich auch die z.T. außerordentlich hohen Molmassen (bis zu 120 000), die SPITSYN et al. (80) (81) an acidifizierten Wolframatlösungen durch Dialysemessungen ermittelten.

Die vorstehend beschriebenen Ultrazentrifugen-Messungen wurden daher an wässrigen Lösungen des kristallinen Natrium-Metawolframats durchgeführt, um eine mögliche - wenn auch nur partielle - Kolloidbildung zu umgehen und vor allem die Molmasse von Metawolframat-Lösungen festzustellen, die genau den dem Meta-Ion eigentlich entsprechenden p-Wert 1.50 aufwiesen.

+) Ähnliche Effekte, die das Einhalten eng begrenzter präparativer Versuchsbedingungen erforderlich machen, werden am Tellurat-System beobachtet (78).

Die Übereinstimmung dieser Meßergebnisse mit denen von HOLZNAGEL (72) zeigt einmal, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen kolloidale Störungen vermieden werden konnten, und zum anderen, daß bei einer Aciditätssteigerung über p = 1.50 hinaus im untersuchten Konzentrationsbereich keine weitere Aggregation stattfindet.

Die Einheitlichkeit des Metawolframat-Ions in verdünnten Lösungen wurde durch spektralphotometrische Untersuchungen und durch Relaxationsmessungen nach der Temperatursprung-Methode geprüft.

UV-Absorptionsspektren (Näheres zur Meßtechnik vgl. Abschn. 3.2) wurden im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-2}$ M bis $5 \cdot 10^{-5}$ M, bezogen auf Monowolframat, (entsprechend ca. $2 \cdot 10^{-3}$ M bis $0.5 \cdot 10^{-5}$ M, bezogen auf Metawolframat) mit Quarzküvetten der Schichtdicke 0.01 - 1.0 cm aufgenommen. Die beobachteten Spektren weisen bei verschiedenen Wellenlängen konstante Extinktionskoeffizienten entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz auf. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß - auch bei größerer Verdünnung - hauptsächlich eine Spezies vorliegt oder höchstens ein Gemisch von Polyionen, die das gleiche Grundgerüst besitzen und sich nur durch angelagerte oder abgespaltene Protonen unterscheiden.

Bei Relaxationsversuchen (Weiteres vgl. Abschn. 4.2) an Metawolframat-Lösungen (Konzentrationen bis herab zu $5 \cdot 10^{-4}$ M; 0.3 M an $NaNO_3$, um konstante Ionenstärke zu erzielen) über ein angekoppeltes Indikatorgleichgewicht (Indikator: Chlorphenolrot), das sich rasch einstellt, wurden keine Effekte im Zeitbereich zwischen 0.1 sec und 50 μsec beobachtet. Eine Verschiebung von Gleichgewichten zwischen verschiedenen Aggregationsstufen sollte sich jedoch durch Signale mit Zeitkonstanten dieser Größenordnung zu erkennen geben, wie die später beschriebenen Versuche

(Abschn. 4.2) zeigen. Das Fehlen eines Effektes könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Gleichgewicht mit verschwindender Reaktionsenthalpie vorliegt. Das ist aber nach bisherigen Erfahrungen in derartigen Systemen, in denen allgemein hohe ΔG-Werte auftreten, unwahrscheinlich; mit großer Sicherheit ist vielmehr anzunehmen, daß kein Gleichgewicht zwischen Reaktionspartnern verschiedenen Kondensationsgrades existiert, d.h. in der Lösung praktisch nur Metawolframat-Ionen vorhanden sind. Anzumerken ist hierbei allerdings, daß sich die Anwesenheit eines Reaktionsteilnehmers erst bei Mengenanteilen von einigen Prozent auswirkt.

Es ergibt sich also, daß das Metawolframat-Ion entgegen den Mitteilungen von JANDER und EXNER (82) bei Verdünnung keine hydrolytische Desaggregation zu Hexawolframaten erfährt. Es liegt vielmehr im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich als stabiles, einheitliches Teilchen mit dem Aggregationsgrad 12 vor. Auch in neuerer Zeit wird das Metawolframat als tetrameres (83) oder hexameres (60) Polyion formuliert. Diese Angaben sind zweifellos nicht richtig; im letzten Fall zeigt sich in concreto die Unsicherheit des SILLÉNschen Verfahrens.

Gewisse Aufschlüsse über den molekularen Zustand lassen sich bei einem monodispersen System aus dem sog. molaren Reibungsverhältnis f/f_K gewinnen, d.h. dem Verhältnis des Reibungskoeffizienten des gegebenen Teilchens (f) zu dem eines unsolvatisierten Kugelmoleküls gleicher Masse (f_K), wobei für f_K das Stokes'sche Gesetz zugrundegelegt wird, während f in der Svedberg-Gleichung enthalten ist. Werte von $f/f_K > 1$ geben einen Hinweis auf Abweichungen von der Kugelform oder Solvatation des Moleküls oder beides (vgl. hierzu (70)).

Nach dem aus den beiden genannten Gleichungen gebildeten und umgeformten Ausdruck (vgl. (70))

$$(2.7) \qquad \frac{f}{f_K} = 1.19 \cdot 10^{-15} \; \frac{M^{2/3} \, (1 - v_2 \cdot \varrho_1)}{s \cdot v_2^{\,1/3}}$$

ergibt sich das Reibungsverhältnis zu 1.08.

Daraus geht hervor, daß das vorliegende Teilchen annähernd kugelförmige Gestalt hat und daß Hydratationseffekte bei der Wanderung im Gradientenfeld keine wesentliche Rolle spielen. Die zweite Beobachtung steht in Übereinklang mit den Ergebnissen mehrerer anderer Sedimentationsmessungen an anorganischen Polynuklearen (76) (63) (77) (84)+).
Eine etwa kugelförmige Gestalt hat das Metawolframat-Ion auch im festen Zustand (Abb. 2).

Für eine Strukturgleichheit des Metawolframat-Ions im festen und gelösten Zustand gibt es weitere Argumente: THEODORESCO et al. (86) beobachteten für kristallines Natrium-Metawolframat und eine wässrige konzentrierte Lösung des Salzes praktisch das gleiche Raman-Spektrum, womit bereits angedeutet ist, daß keine entscheidenden strukturellen Veränderungen beim Lösen erfolgen. Explizit fanden LEVY, AGRON und DANFORD (87) durch Röntgenstrukturanalyse an konzentrierten wässrigen Lösungen der Silico-12-Wolframsäure, daß das Wolfram-Gerüst des Anions $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ beim Auflösen in Wasser erhalten bleibt; zu dem gleichen Ergebnis gelangten auch BABAD-ZAKHRYAPIN und GORBUNOV

+) Eine starke Solvatation führt nach LANSING und KRAEMER (85) zu Molmassen, die kleiner sind als die des unsolvatisierten Teilchens.

(88). Nun sind die Anionen der Silico-12-Wolframsäure, der Phosphor-12-Wolframsäure und der Metawolframsäure im festen Zustand isomorph, wie von SIGNER und GROSS (41) am Beispiel der betreffenden Pentahydrate festgestellt wurde. Andererseits besitzen diese Säuren und ihre Natriumsalze eine auffallende Ähnlichkeit der UV-Absorptionsspektren in verdünnten wässrigen Lösungen (bis zu $2 \cdot 10^{-4}$ M), wie Abb. 18 zeigt: Wesentliche Strukturumwandlungen finden demnach auch bei stärkerer Verdünnung nicht statt, und es erscheint berechtigt, dem Metawolframat-Ion in wässriger Lösung die gleiche Struktur wie im Kristallzustand und damit die Formel $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ zuzuordnen, wenn man eventuelle protolytische Vorgänge nicht weiter in Betracht zieht (vgl. Abschn. 3.1).

b) Die bei den Isopolymolybdat-Lösungen gewählten Ansäuerungsverhältnisse p = 1.143 und p = 1.50 entsprechen denen des kristallinen Paramolybdats $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ bzw. Metamolybdats $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, deren Struktur, wie erwähnt, von LINDQVIST bestimmt wurde. Es sollte die Frage geklärt werden, welche Größe die in der wässrigen Lösung an diesen Punkten vorhandenen Ionen haben.

Die theoretische Molmasse für $Mo_7O_{24}^{6-}$ ist M = 1056, für $Mo_8O_{26}^{4-}$ M = 1184 $g \cdot Mol^{-1}$. Diese Werte stimmen mit den hier ermittelten (M = 1060 bzw. 1110 $g \cdot Mol^{-1}$) gut überein. Es ist allerdings dabei zu bedenken, daß die Fehlerbreite der Messungen ca. $\pm$ 10 % beträgt und damit eine Unterscheidung von 7- und 8-Molybdaten allein auf Grund von Molmassebestimmungen nicht möglich ist.

Auszuschließen sind an den untersuchten Punkten Polymolybdate der Aggregationsgrade 4, 6 und 10, die von anderen Autoren (ref. bei (33) und (35)) angegeben wurden, da deren Molmassen außerhalb der Meßfehlergrenze liegen: Für $HMo_6O_{21}^{5-}$, das bei einem p-Wert von 1.167

entstehen könnte, berechnet sich die Molmasse zu M = 913 g·Mol^{-1}. Die Tatsache, daß die hier gemessenen Werte mit denen von HOLZNAGEL (72) zusammenfallen, die dieser an Lösungen aus Natrium-Monomolybdat und MoO_3 erhielt, widerlegt frühere Behauptungen CARPÉNI's (89), wonach Polymolybdat-Lösungen, die auf diese Weise gewonnen wurden, und entsprechend acidifizierte Molybdat-Lösungen sich unterschiedlich verhalten sollen.

Für die weitere Diskussion ist die Beobachtung wichtig, daß bei Konzentrationen oberhalb von $1 \cdot 10^{-2}$ M (wie stets im folgenden auf das Monomere bezogen) die der Molybdat-Lösung zugesetzten Protonen vollständig verbraucht werden. Das heißt, daß die vorhandenen Aggregationsgleichgewichte nach Gl. (1.1) ganz auf der rechten Seite liegen. Dies geht aus Abb. 9, Tab. 7 (Abschn. 3.1) und den entsprechenden Figuren bei GLEMSER et al. (35) hervor, wonach bis p = 1.50 bei Konzentrationen $>10^{-2}$ M die Z-Werte, d.h. die Zahl der verbrauchten Protonen pro Molybdat-Ion, mit den p-Werten, der Zahl der zugefügten Protonen pro Molybdat-Ion, identisch sind. Eine hydrolytische Desaggregation als Verdünnungseffekt kann daher bei den Konzentrationen, bei denen die Ultrazentrifugen-Messungen durchgeführt wurden (ca. 0.05 M), ausgeschlossen werden und damit die Möglichkeit, daß partiell hydrolysierte Polyanionen mit einem noch höheren Aggregationsgrad vorliegen.

Außer den Z = f(p)-Diagrammen zeigen die UV-Absorptionsspektren der betreffenden Lösungen (Abb. 13 und 15), daß an den Stellen p = 1.14 und 1.50 die Polymolybdat-Bildung erst bei Konzentrationen von weniger als $1 \cdot 10^{-2}$ M unvollständig wird. Die Extinktionskurven der Konzentrationen $1 \cdot 10^{-2}$ M und $2 \cdot 10^{-2}$ M stimmen dagegen gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz überein. Hieraus kann allerdings nicht der Schluß gezogen werden, daß dementsprechend auch nur eine einheitliche Spezies in der Lösung

vorhanden ist, da die UV-Spektren der Polymolybdate sich nicht sehr voneinander unterscheiden (vgl. Abb. 16) und demzufolge etwaige Mischungen nicht erkannt werden können. Nach dem Massenwirkungsgesetz werden auch die Anteile der einzelnen Polymolybdat-Spezies solcher Gleichgewichte bei vergleichbarer Stabilität durch Konzentrationsänderungen nicht so stark verschoben, wie dies bei Aggregationsgleichgewichten mit Partnern sehr unterschiedlichen Polymerisationsgrades der Fall ist.

Daß die untersuchten Lösungen in Wirklichkeit nicht einheitlich sind, ließen Relaxationsversuche erkennen, die nach der T-Sprung-Methode in der bereits angedeuteten und in Abschn. 4.2 näher beschriebenen Weise bei verschiedenen Zusammensetzungen des Systems H^+/MoO_4^{2-} durchgeführt wurden: bei p = 1.56 (Indikatorsystem: Benzylorange), p = 1.50 (Bromchlorphenolblau), p = 1.31 (Bromchlorphenolblau), p = 1.14 (Bromkresolgrün), p = 0.6 (Methylrot), p = 0.2 (Methylrot) und darunter (Chlorphenolrot). Bei allen Proben mit Ausnahme der von p = 0 und p = 1.56 zeigten sich deutliche Effekte im msec-Zeitbereich. (Die gemessenen Zeitkonstanten für p = 1.14 und 1.50 finden sich in Tab. 20.) Bei diesen Ansäuerungsverhältnissen müssen also Gleichgewichte zwischen Ionenkomplexen verschiedenen Aggregationsgrades und meßbarer Konzentration vorliegen. Protolytische Reaktionen, die diffusionskontrolliert sind und bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} M^{-1} sec^{-1} aufweisen, konnten mit der benutzten Apparatur nicht mehr erfaßt werden und ließen sich auf diese Weise von den Aggregationsreaktionen trennen; gegenseitige Störungen sind durch den großen Abstand der Relaxationszeit-Intervalle ausgeschlossen.

Das von SASAKI und SILLÉN (62) gefundene Reaktionsschema kann demnach nicht richtig sein. Hier ist als erstes Aggregationsprodukt $Mo_7O_{24}^{6-}$

(entsprechend p = 1.14) vorgesehen, danach eine stufenweise Protonierung zu $HMo_7O_{24}^{5-}$ (p = 1.29), $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ (p = 1.43) und $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ (p = 1.57) und erst später (p = 1.79) eine weitere Polymerisierung zu noch größeren Polyionen. Zwischen p = 1.14 und p = 1.57 dürften nur protolytische Gleichgewichte auftreten, die sich bei den T-Sprung - Experimenten nicht bemerkbar machen würden. Beobachtet wird aber das Gegenteil.

Im Intervall zwischen p = 1.14 und 1.50 müssen daher mindestens 2 verschieden hoch aggregierte Spezies vorhanden sein. Welche Vorgänge jedoch sich zwischen p = 1.14 und p = 1.50 abspielen, läßt sich noch nicht sagen. Die Untersuchungen von AVESTON, ANACKER und JOHNSON (33) geben in dieser Hinsicht auch keinen Aufschluß: Aus den - unabhängig und nach einem Gleichgewichtsverfahren gemessenen - Molmassewerten zwischen p = 1.0 - 1.5 folgt eine mittlere Aggregation von 6 - 9; die ramanspektroskopisch ermittelte Verteilung der Spezies (Fig. 8 in (33)) ist nicht in sich konsistent und erklärt z.B. nicht den beobachteten Relaxationseffekt bei p = 1.50, da an diesem Punkt den Autoren zufolge nur $Mo_8O_{26}^{4-}$ auftritt.

Möglicherweise findet eine partielle intermediäre Desaggregation zu einem 6-Molybdat statt, wie LINDQVIST (31) vermutete.

Für die Existenz des Heptamolybdats gibt es einige sichere Anzeichen: Das Raman-Spektrum des festen $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ gleicht praktisch dem der auf p = 1.143 angesäuerten, konzentrierten Lösung von Lithiummolybdat (33). Das UV-Spektrum einer Lösung von kristallinem Heptamolybdat zeigt den gleichen Verlauf wie entsprechend acidifizierte Molybdat-Lösungen (Abb. 13 und 14). Weitere Hinweise liefern potentiometrische Messungen (Abschn. 3.1). Würde man bei der Protonierung nur die Bildung von Oktamolybdat-Ionen annehmen, dann wäre beim Punkt p = 1.14

eine Mischung von Oktamolybdat- und MoO_4^{2-}-Ionen vorhanden, deren mittlere Molmasse von 934 außerhalb der Fehlergrenze liegt.

Für das Auftreten von 8-Molybdat gemäß der Bruttogleichung

(2.8) $$8\ MoO_4^{2-} + 12\ H^+ \rightleftharpoons Mo_8O_{26}^{4-} + 6\ H_2O$$

spricht die Beobachtung einer ausgeprägten Diskontinuität bei p = 1.50 bei spektrophotometrischen und potentiometrischen Messungen (siehe (35) und Abb. 9). Andere mögliche Umsatzgleichungen von gleichem p-Wert lassen sich mit der ermittelten Molmasse nicht vereinbaren. Der von GOEHRING und TYREE (90) durch Lichtstreuung ermittelte Aggregationsgrad 9 - 10 solcher Lösungen ist mit Sicherheit zu hoch.

Offenbar sind also bei p = 1.14 die Hepta-Ionen $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ +), bei p = 1.50 die Okta-Ionen $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ vorherrschend, wenn auch nicht ausschließlich vorhanden. Mit der Bildung des 8-Molybdats sind die Aggregationsvorgänge vorläufig abgeschlossen; bei höheren p-Werten finden zunächst nur noch protolytische Reaktionen statt. Dies geht daraus hervor, daß einmal nur bis zum Ansäuerungsverhältnis 1.50 (einschließlich) Relaxationssignale gemessen werden, bei p = 1.56 jedoch nicht mehr, und zum anderen der quantitative Verbrauch zugesetzter Protonen, der auf Aggregationsreaktionen zurückzuführen ist, bei p = 1.50 aufhört, wie die Z = f(p)-Diagramme zeigen. Die einzelnen vorhandenen Gleichgewichte werden sich erst dann angeben lassen, wenn das System etwa durch Relaxationsmessungen oder eine vergleichbare, direkte Methode vollständig untersucht ist; ein Anfang dazu wurde gemacht (Abschn. 4.2).

+) Die Polyionen werden im allgemeinen mit dem kleinstmöglichen H_2O-Gehalt formuliert, da hierüber ohnehin keine Aussagen gemacht werden können.

2.2 Messungen nach dem Archibald-Verfahren

Bei diesem Verfahren wird die Tatsache ausgenutzt, daß schon bei der Annäherung an das Sedimentationsgleichgewicht - im Übergangszustand - am Ort des Meniskus und des Bodens stets die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes herrschen; an diesen Stellen ist der Fluß J_2 der gelösten Substanz gleich Null. Für die Molmasse ergibt sich entsprechend der Svedberg-Gleichung (2.1) der Ausdruck

$$(2.10) \qquad \lim_{c_2 \to 0} M_2 = \frac{RT}{(1 - v_2 \varrho_1)\,\omega^2} \cdot \frac{(dc_2/dr)_m}{(c_2 r)_m}$$

m = Meniskus

Bei Verwendung einer Schlierenoptik läßt sich der Konzentrationsgradient am Meniskus $(dc_2/dr)_m$ aus der Höhe der abgebildeten Gradientenkurven berechnen; aus den Flächen unter den Kurven erhält man die Konzentration c_2. Weitere Einzelheiten der Versuchsdurchführung und Auswertung entsprechend der Trautman'schen Variante des Verfahrens finden sich bei ELIAS (70) (73). In der dort angegebenen Weise wurde bei den folgenden Versuchen gearbeitet.

Es stand hierfür eine mit Schlierenoptik ausgestattete elektrisch getriebene Ultrazentrifuge der Firma Beckman Instruments (Spinco Modell E) zur Verfügung. Mit dem benutzten Rotor vom Typ An-D konnten maximale Drehzahlen von 59 780 Upm erreicht werden. Für den eigentlichen Archibald-Versuch wurden 4°, 12 mm-Zellen verwendet. Die Brechungsindex-Inkremente dn/dc wurden durch Referenzläufe bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten (4 609 Upm) mit einer Überschichtungszelle bestimmt. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 20.0°C, der Schlierenwinkel 70°.

Untersucht wurden 0.3 - 1 %ige (g/ml) frisch angesetzte, wässrige Lösungen von Kalium-Ψ-Metawolframat und, zum Vergleich, von Kalium-silico-12-wolframat $K_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot aq$, das bereits mehrfach als Standard bei Ultrazentrifugen-Messungen diente (91) (92). Als Lösungsmittel wurde eine 0.2 M KCl-Lösung eingesetzt.

Die Darstellung des festen Kalium-Ψ-Metawolframats erfolgte - im wesentlichen gemäß dem Verfahren von SOUCHAY (30) - auf folgende Weise: Zu einer Lösung von $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ und ungefähr der gleichen Gewichtsmenge bidest. Wasser wurde unter Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers aus einer Bürette tropfenweise 35 - 40 %ige Schwefelsäure zugefügt. Die Säure bewirkt die Fällung eines weiß-gelblichen, voluminösen Wolframtrioxid-Gels, das sich beim Rühren leicht wieder auflöst. Die Säurezugabe wurde fortgesetzt, bis kein Gel-Niederschlag mehr entstand (pH 3 - 4). Nachdem das intermediär entstandene schwerlösliche Kaliumparawolframat durch Membranfiltration abgetrennt worden war, wurde die filtrierte Lösung mit einem Überschuß gesättigter KCl-Lösung versetzt. Der ausfallende weiße, pulverartige Niederschlag blieb einige Stunden mit der Mutterlauge in Berührung, wurde dann abfiltriert, mit bidest. Wasser gewaschen und auf der Glasfritte im Luftstrom der Wasserstrahlpumpe getrocknet. Eine scharfe Trocknung im Exsikkator verursacht bei Verbindungen dieser Art oft strukturelle Veränderungen.

Das Produkt wurde durch chemische Analyse, IR-Absorptionsspektrum des Festkörpers und UV-Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung als Ψ-Metawolframat identifiziert und charakterisiert (46) (36). Das UV-Spektrum, das eine charakteristische flache Schulter bei etwa 275mμ aufweist, bleibt für einige Stunden unverändert, die Substanz folglich auch. (Später tritt eine langsame Umwandlung in das "echte" Metawolframat ein, wie sich anhand der Extinktionskurve zeigen läßt (36)).

Kaliumsilico-12-wolframat (93) wurde durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Silicowolframsäure mit der berechneten Menge K_2CO_3 unter Erwärmen gewonnen. Nach Abklingen der CO_2-Entwicklung engt man die klare Lösung auf dem Wasserbad ein; beim Erkalten scheidet sich das gewünschte Kaliumsalz ab, das aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Das Präparat wurde in der üblichen Weise isoliert und getrocknet.

Kalium-Ψ-Metawolframat löst sich in Wasser relativ schwer und erst nach längerem Schütteln. Konzentrationsabweichungen von der Einwaage durch nicht vollständiges Lösen konnten über Brechungsindex-Differenz-Messungen korrigiert werden.

Die Größe dn/dc erwies sich bei beiden Substanzen im Rahmen der Meßgenauigkeit als praktisch konstant im untersuchten Konzentrationsbereich. Es ergaben sich die mittleren Werte 0.0935 ml/g für die Silicowolframat-Lösung und 0.0761 ml/g für die Ψ-Metawolframat-Lösung.

Eine mögliche Konzentrationsabhängigkeit der ermittelten Molmassen überschreitet nicht die Grenze der Meßgenauigkeit von $\pm$ 10 %. Da bei den höheren Konzentrationen infolge größerer Brechungsindex-Differenzen genauer auswertbare Gradienten-Kurven erhalten werden, die Forderung der Idealität jedoch noch hinreichend gut erfüllt ist, wurden diese Daten bei der graphischen Extrapolation auf $c_2 = 0$ stärker berücksichtigt.

Bei partiellen spezifischen Volumina von $v_2 = 0.14\ cm^3\ g^{-1}$ und $0.15\ cm^3\ g^{-1}$ ergeben sich die Molmassen-Werte M = 3280 $\pm$ 10 % (theor. 2874) für das Silicowolframat-Anion und M = 6450 $\pm$ 10 % (ber. für $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{12-} = 4 \cdot [H_3W_6O_{21}]^{3-}$: 5770) für das Ψ-Metawolframat-Anion. Auf Grund der Ergebnisse hat das Ψ-Metawolframat mit Sicher-

heit etwa die doppelte Molmasse des Silicowolframats.

Die gemessenen Werte weichen in beiden Fällen in gleicher Richtung und um etwa den gleichen Betrag von den theoretisch erwarteten ab (Silicowolframat + 14 %, Ψ-Metawolframat: + 12 %). In Anbetracht der mehrfach erprobten Verläßlichkeit des Standards Silicowolframat(92) ist diese Differenz vermutlich auf technische Gründe zurückzuführen; bei Archibald-Versuchen müssen Optik und Zellen (Meßzelle und Balancezelle) außerordentlich gut justiert sein (70).

Unter der plausiblen Voraussetzung annähernder Molekulareinheitlichkeit[+)] ist demnach das Ψ-Metawolframat in Lösung ein 24-Wolframat und nicht ein 6-Wolframat, wie SOUCHAY (30) mit Hilfe der Salzkryoskopie (Glaubersalzschmelze) fand. Damit ist zum ersten Male der hohe Aggregationsgrad 24 bei den Isopolywolframaten nachgewiesen worden.

Nimmt man ferner an, daß auch beim Ψ-Metawolframat-Ion Übereinstimmung von festem Zustand und wässriger Lösung besteht, dann lassen sich die Beobachtungen am Ψ-Meta-Ion: OH-Gruppen im Festkörper und 24-fache Aggregation in der Lösung, zu der Summenformel $[W_{24}O_{72}(OH)_{12}]^{12-}$ vereinigen, die an Stelle der von SOUCHAY (30) aufgestellten und seither benutzten Formel $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$ vorgeschlagen wird (36).

+) Das Vorliegen einer Mischung aus einem niederen und einem noch höheren Polymeren besitzt eine geringe Wahrscheinlichkeit.

3 Potentiometrische und spektralphotometrische Untersuchungen

3.1 Potentiometrische pH-Messungen

Für die Ausführung der Versuche stand das Metrohm Potentiometer E 187 zur Verfügung. Es wurden kombinierte Glaselektroden (eingebautes äußeres Bezugssystem: Ag/AgCl) des Typs EA 121 UX gleicher Herkunft benutzt, deren Temperaturkompensation auf das pH-Meßgerät abgestimmt ist. Die gemessenen pH-Werte beziehen sich auf 20°C. Die Eichung der pH-Skala (kleinste Skaleneinheit : 0.02) erfolgte mit elektrometrisch geprüften Standardpufferlösungen der Fa. Riedel-de Häen. Die erzielbare Meßgenauigkeit beträgt etwa 0.02 pH-Einheiten.

a) Es wurden die pH-Werte acidifizierter Molybdat-Lösungen in Abhängigkeit vom Ansäuerungsverhältnis p (Intervall p = 0 - 2.0) und der Molybdän-Totalkonzentration $[Mo]_t$ (Intervall $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-1}$ M - $1 \cdot 10^{-4}$ M) gemessen (Tab. 7). Definitionsgemäß gilt:

(3.1) $$pH = - \log a_{H^+} = - (\log f_{H^+} + \log c_{H^+}).$$

Man versucht bei pH-Messungen von Polyelektrolyten im allgemeinen, den Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} durch ein Medium hoher Ionenstärke (bis zu I = 3.0) konstant zu halten und damit eine einheitliche Bezugsbasis zu gewährleisten. Dieses Vorgehen ist allerdings weitgehend empirisch, da bei den hier vorliegenden hohen Ladungen und Konzentrationen der Geltungsbereich der Debye-Hückel-Theorie mit ihren Erweiterungen (94) (95) (96) auf jeden Fall überschritten wird und quantitative Beziehungen daher fehlen. Es erhebt sich die Frage, ob nicht über eine Beeinflussung des Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} durch elektrostatische Fern-

Tab. 7 : Säuregrade von Polymolybdatlösungen

$[Mo]_t$	p	pH	Z	pH^+	Z^{+}	Δ pH	$Z - Z^+$
	0	7.22	-	6.56	-	0.66	-
	0.10	6.09	0.10	6.20	0.10	-0.11	0
	0.20	6.05	0.20	6.12	0.20	-0.07	0
	0.30	5.96	0.30	6.05	0.30	-0.09	0
	0.40	5.90	0.40	5.99	0.40	-0.09	0
	0.50	5.84	0.50	5.92	0.50	-0.08	0
	0.60	5.76	0.60	5.82	0.60	-0.06	0
	0.70	5.69	0.70	5.77	0.70	-0.08	0
	0.80	5.61	0.80	5.66	0.80	-0.05	0
	0.90	5.51	0.90	5.52	0.90	-0.01	0
$1.0 \cdot 10^{-1}$ M	1.00	5.39	1.00	5.34	1.00	0.05	0
	1.10	5.20	1.10	4.88	1.10	0.32	0
	1.20	4.98	1.20	3.54	1.20	1.41	0
	1.30	4.49	1.30	2.78	1.28	1.71	0.02
	1.40	3.96	1.40	2.37	1.36	1.63	0.04
	1.50	3.09	1.49	1.93	1.38	1.16	0.11
	1.60	2.30	1.55	1.47	1.26	0.83	0.29
	1.70	2.06	1.61	1.32	1.22	0.74	0.39
	1.80	1.86	1.66	1.13	1.06	0.73	0.60
	1.90	1.76	1.72	1.01	0.92	0.75	0.80
	2.00	1.63	1.77	0.85	0.59	0.78	1.18
	0	6.76	-	6.22	-	0.54	-
	0.10	5.48	0.10	5.46	0.10	0.02	0
	0.20	5.38	0.20	5.38	0.20	0.00	0
	0.30	5.33	0.30	5.31	0.30	0.02	0
	0.40	5.28	0.40	5.25	0.40	0.03	0
	0.50	5.24	0.50	5.18	0.50	0.06	0
	0.60	5.16	0.60	5.11	0.60	0.05	0
	0.70	5.12	0.70	5.02	0.70	0.10	0
	0.80	5.06	0.80	4.91	0.80	0.15	0
	0.90	5.00	0.90	4.80	0.90	0.20	0
$1.0 \cdot 10^{-2}$ M	1.00	4.91	1.00	4.51	1.00	0.40	0
	1.10	4.81	1.10	4.27	1.09	0.54	0.01
	1.20	4.69	1.20	3.64	1.18	1.05	0.02
	1.30	4.53	1.30	2.94	1.19	1.59	0.11
	1.40	4.22	1.39	2.48	1.07	1.74	0.32
	1.50	3.76	1.48	2.18	0.84	1.58	0.64
	1.60	3.20	1.54	1.93	0.43	1.27	1.11
	1.70	2.90	1.57	1.74	-0.12	1.16	1.69
	1.80	2.70	1.60	1.59	-0.77	1.11	2.37
	1.90	2.56	1.62	1.44	-1.73	1.12	3.35
	2.00	2.54	1.71	1.43	-1.72	1.11	3.43

Tab. 7 : Säuregrade von Polymolybdatlösungen

$[Mo]_t$	p	pH	Z	pH^+	Z^+	Δ pH	$Z - Z^+$
	0	6.42	-	5.60	-	0.82	-
	0.10	5.81	0.10	5.09	0.09	0.72	0.01
	0.20	5.22	0.19	4.71	0.18	0.51	0.01
	0.30	4.87	0.29	4.58	0.27	0.29	0.02
	0.40	4.81	0.38	4.53	0.37	0.28	0.01
	0.50	4.74	0.48	4.46	0.47	0.28	0.01
	0.60	4.66	0.58	4.38	0.56	0.28	0.02
	0.70	4.61	0.68	4.30	0.65	0.31	0.03
	0.80	4.60	0.77	4.30	0.75	0.30	0.02
	0.90	4.49	0.87	4.14	0.83	0.35	0.04
$1.0 \cdot 10^{-3}$ M	1.00	4.47	0.97	4.12	0.92	0.35	0.05
	1.10	4.39	1.06	3.95	0.99	0.44	0.07
	1.20	4.38	1.16	3.89	1.07	0.49	0.09
	1.30	4.24	1.24	3.54	1.01	0.70	0.23
	1.40	4.14	1.33	3.28	0.88	0.86	0.45
	1.50	4.06	1.41	3.13	0.76	0.93	0.65
	1.60	3.92	1.48	2.92	0.40	1.00	1.08
	1.70	3.78	1.53	2.66	-0.49	1.12	2.02
	1.80	3.66	1.58	2.58	-0.83	1.08	2.41
	1.90	3.58	1.64	2.46	-1.57	1.12	3.21
	2.00	3.50	1.68	2.42	-1.80	1.08	3.48
	0	6.71	-	6.16	-	0.55	-
	0.10	6.18	0.09	5.54	0.07	0.64	0.02
	0.20	5.90	0.19	5.18	0.13	0.72	0.06
	0.30	5.66	0.28	5.16	0.23	0.50	0.05
	0.40	5.34	0.35	4.85	0.26	0.49	0.09
	0.50	5.18	0.43	4.80	0.34	0.38	0.09
	0.60	5.00	0.50	4.52	0.29	0.48	0.21
	0.70	4.87	0.57	4.28	0.18	0.59	0.39
	0.80	4.75	0.62	4.18	0.14	0.57	0.48
	0.90	4.65	0.68	4.16	0.21	0.49	0.47
$1.0 \cdot 10^{-4}$ M	1.00	4.54	0.71	4.06	0.13	0.48	0.58
	1.10	4.50	0.78	3.98	0.05	0.52	0.73
	1.20	4.43	0.83	3.85	-0.21	0.58	1.04
	1.30	4.37	0.87	3.84	-0.14	0.53	1.01
	1.40	4.33	0.93	3.84	-0.05	0.49	0.98
	1.50	4.28	0.98	3.79	-0.12	0.49	1.10
	1.60	4.24	1.02	3.67	-0.54	0.57	1.56
	1.70	4.20	1.07	3.68	-0.39	0.52	1.46
	1.80	4.17	1.12	3.62	-0.39	0.55	1.51
	1.90	4.16	1.21	3.59	-0.67	0.57	1.88
	2.00	4.21	1.38	3.55	-0.82	0.66	2.20

wechselwirkung hinaus eine direkte Ionen-Assoziation und Verschiebung von Gleichgewichten (vgl. (97)) stattfindet, die eine Veränderung der Größe c_{H^+} (Gl.(3.1)) zur Folge haben würde. Um hierüber qualitativen Aufschluß zu erhalten, wurden die pH-Messungen unter den beiden möglichen extremalen Bedingungen durchgeführt: einmal ohne jeglichen Begleitsalz-Zusatz (Spalte 3 der Tab. 7) und zum anderen in gesättigter NaCl-Lösung[+)] als Lösungsmittel (Spalte 5 der Tab. 7; die Größen, die sich auf dieses Ionenmedium beziehen, sind mit dem Index $^+$ versehen).

Die Meßdaten lassen sich in verschiedener Weise auswerten: In Abb. 11 ist die Größe $\Delta pH = pH - pH^+$ (Tab. 7, Spalte 7) als Funktion von $p = [H^+]_t/[Mo]_t$ bei verschiedenen Totalkonzentrationen $[Mo]_t$ aufgetragen. Auffällig an dem Diagramm ist dreierlei: Bei der Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ M bleibt ΔpH im gesamten p-Gebiet annähernd konstant ($\approx + 0.5$). Im Bereich von p = 0 - 1.0 sinken die ΔpH-Werte mit wachsender Konzentration zunehmend unter diesen Wert. Im Intervall p = 1.2 bis 1.5 heben sich die hohen ΔpH-Werte der Konzentrationen $1 \cdot 10^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ M heraus.

ΔpH setzt sich nach Gl. (3.1) aus den folgenden Termen zusammen:

$$(3.2) \qquad \Delta pH = (\log f^+_{H^+} - \log f_{H^+}) + (\log c^+_{H^+} - \log c_{H^+})$$

$$= \Delta \log f_{H^+} + \Delta \log c_{H^+}$$

Dabei ist $f^+_{H^+}$ infolge des hohen Inertelektrolyt-Zusatzes konstant. f_{H^+} dürfte bei gegebenem $[Mo]_t$ keinen allzu großen Schwankungen zwischen

+) Es darf angenommen werden, daß die Anzeige der Glaselektrode in dem hier interessierenden pH-Bereich durch einen Überschuß von Na^+-Ionen nicht spürbar beeinflußt wird (51).

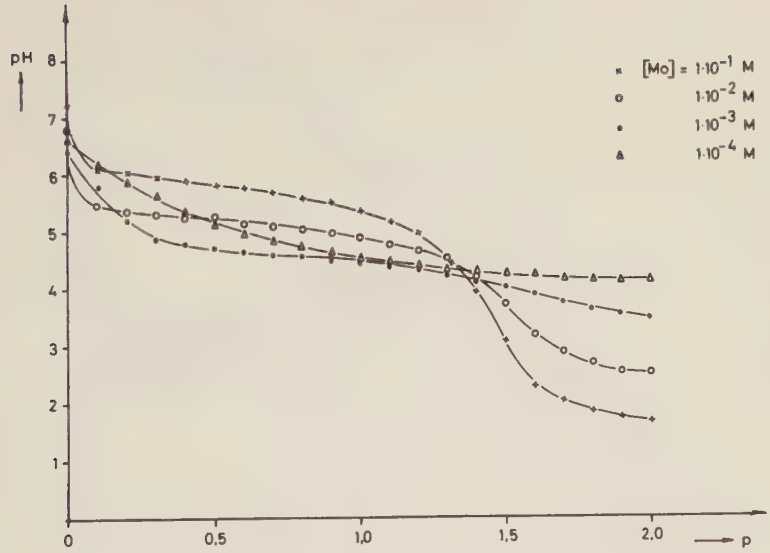
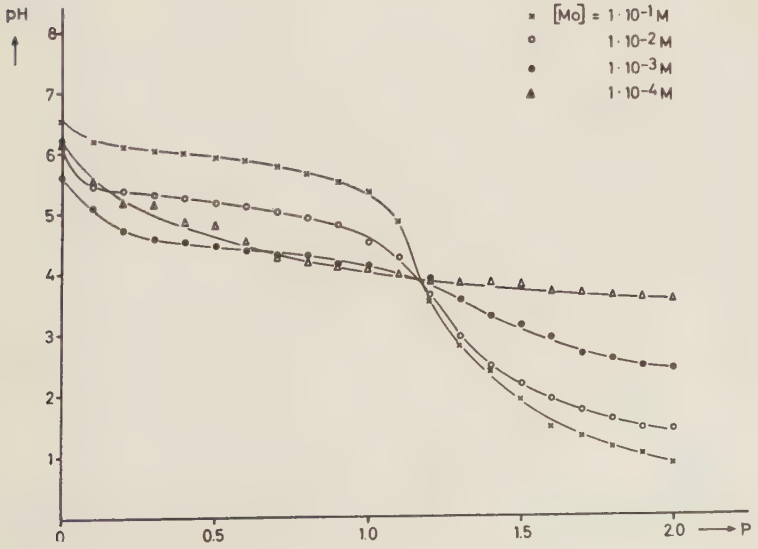


Abb.7u.8 pH-Titrationen von Na_2MoO_4 mit HCl



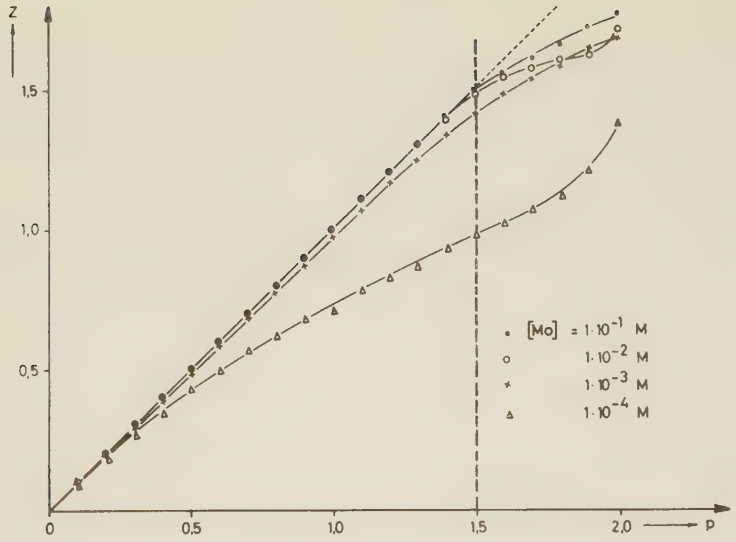
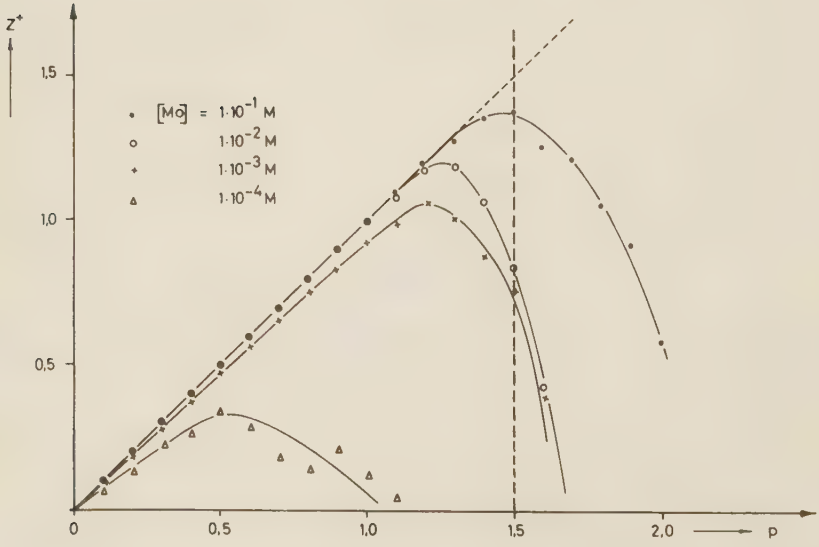


Abb.9u.10 Säuregrade von Polymolybdat - Lösungen



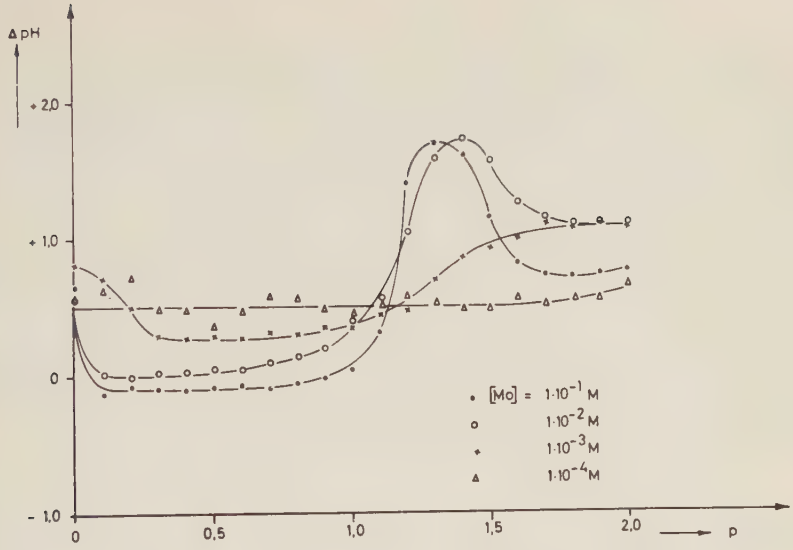
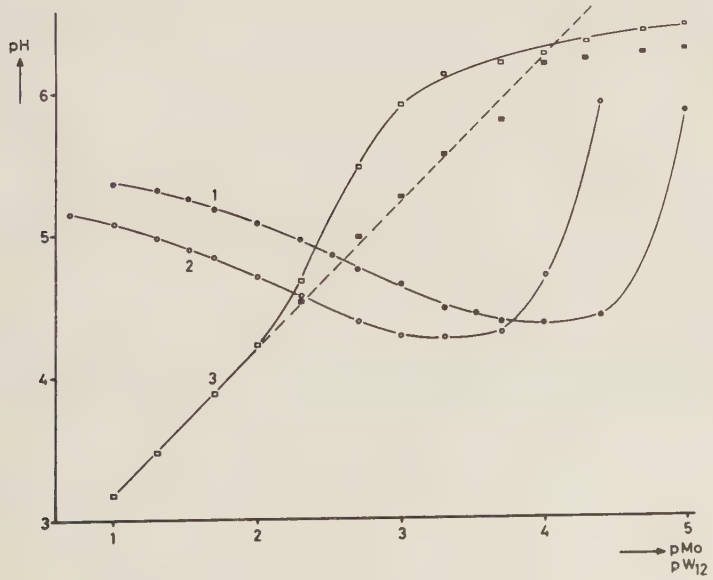


Abb. 11u.12 pH-Kurven von Polyanionen-Lösungen



p = 0 und p = 2 ausgesetzt sein, da beim Übergang von Monomolybdat zu Polynuklearen Ladung (z_i^2) und Konzentration sich in etwa kompensieren, so daß Veränderungen von I nicht bedeutsam sein können. Änderungen von ΔpH innerhalb einer Konzentrationsreihe sind also im wesentlichen auf $\Delta \log c_{H^+}$-Verschiebungen zurückzuführen. Wenn jedoch keine spezifischen Wechselwirkungen vorliegen, bleibt auch dieser Term konstant, da $c^+_{H^+}$ und c_{H^+} innerhalb einer Reihe bei wachsendem p in gleichem Maße zunehmen. Dieser Fall liegt offensichtlich bei $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-4}$ M vor, wo praktisch keine Polymolybdat-Bildung mehr stattfindet, wie SCHWARZENBACH und MEIER (98) beobachteten und aus den Titrationskurven Abb. 7 und 8 und den UV-Absorptionsspektren Abb. 13 - 15 hervorgeht.

Der Wechsel von niedrigen ΔpH-Werten im Gebiet von p = 0 bis etwa 1.0 zu hohen ΔpH-Werten zwischen p = 1.2 und p = 1.5 bei den Konzentrationen $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-1}$ M und $1 \cdot 10^{-2}$ M ist mit einem spezifischen Salzeffekt zu erklären, der eine Veränderung von $\Delta \log c_{H^+}$ bewirkt: Im Intervall p = 0 - 1.0 ist $\log c^+_{H^+}$ kleiner, von p = 1.2 - 1.5 aber größer als $\log c_{H^+}$. Der extrem große NaCl-Zusatz führt also zunächst zu niedrigerer H^+-Konzentration als unter Normalbedingungen, d.h. zu einem gesteigerten Verbrauch von Protonen und eine Verschiebung der Aggregationsgleichgewichte (1.1) nach rechts. Offenbar begünstigt die hohe Na^+-Konzentration die Bildung hochgeladener Komplexe infolge elektrostatischer Wechselwirkung, die wahrscheinlich bis zu einer regelrechten Ionen-Assoziation führt.

Zwischen p = 1.2 und p = 1.5 werden, dem Diagramm zufolge, durch den Inertelektrolyten Protonen freigesetzt.

Die graphische Darstellung von $Z = f(p)$ [+)] bei verschiedenen Mo-Totalkonzentrationen in Abb. 9 (Z-Werte in Tab. 7, Spalte 4) zeigt jedoch andererseits, daß der Verbrauch der zugesetzten Protonen bei $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-1}$ M und $1 \cdot 10^{-2}$ M erst ab p = 1.50 unvollständig wird. An diesem Punkt verläßt die Z-Kurve die Gerade Z = p, die einem vollständigen Umsatz der H^+-Ionen entspricht ($a_{H^+} \ll [H^+]_t$). (f_{H^+} ist von der Größenordnung 1 und übt keine wesentliche Wirkung auf die Größe von a_{H^+} aus).

Diese beiden, anscheinend widersprüchlichen Beobachtungen lassen sich vereinbaren, wenn man annimmt, daß unter den üblichen Bedingungen bis etwa p = 1.1 - 1.2 die hinzugefügten Protonen nur für Aggregationsreaktionen verwendet werden, von p = 1.2 bis 1.5 hingegen auch für eventuelle Umlagerungen und die Protonierung vorher gebildeter polynuklearer Spezies. In gesättigter NaCl-Lösung reagieren an Stelle von H^+ die in großem Überschuß vorhandenen Na^+-Ionen mit dem bis p = 1.2 entstandenen hochgeladenen Polymolybdat - nach bisherigem Wissen das Hepta-Ion $Mo_7O_{24}^{6-}$ - zu Ionen-Assoziaten, so daß die Lösung merkbare Mengen nicht gebundener Protonen enthält.

+) Der Säuregrad Z ist definiert als

$$(3.3) \qquad Z = \frac{[H^+]_t - a_{H^+}}{[Mo]_t} = \frac{[H^+]_t - f_{H^+} c_{H^+}}{[Mo]_t} \quad ,$$

wobei a_{H^+} nach Gl. (3.1) aus dem gemessenen pH-Wert erhalten wird, und gibt die Zahl der verbrauchten Protonen im Verhältnis zur Mo-Gesamtkonzentration an, p hingegen die Zahl der zugesetzten Protonen pro Molybdat-Einheit. Ein analoger Ausdruck, mit $a^+_{H^+}$ an Stelle von a_{H^+}, gilt für Z^+ (Tab. 7, Spalte 7; Abb. 10).

Mit der bevorzugten Bildung solcher Komplexe erklärt sich die Abweichung der Kurven $Z^+ = f(p)$ für $[Mo] = 1 \cdot 10^{-1}$ M und $1 \cdot 10^{-2}$ M (Abb. 10) von der Geraden $Z^+ = p$ vor Erreichen des Punktes $p = 1.50$. Die Differenzen zwischen Z^+ und p beginnen bezeichnenderweise erst bei etwa $p = 1.2$, werden dann aber sehr ausgeprägt, da der Aktivitätskoeffizient $f^+_{H^+}$ (Gl. (3.3)), der unter diesen Bedingungen zweifelsohne größer als 1 ist, den negativen Term $a^+_{H^+}$ noch vergrößert und Z^+ entsprechend verringert. Das führt schließlich sogar zu negativen Z-Werten (Tab. 7), die allerdings rein formaler Natur sind und keine chemische Bedeutung haben, da die Lösung nicht mehr Protonen enthalten kann als hinzugefügt wurden, d.h. Z vernünftigerweise nicht unter Null absinken kann.

Die Gerade mit der Steigung 1 wird bei den Konzentrationen $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ M und $1 \cdot 10^{-4}$ M bereits bei niedrigen p-Werten nicht mehr ganz erreicht, wie Abb. 9 und 10 zeigen. Hier liegt das Brutto-Aggregationsgleichgewicht (1.1) mehr oder weniger auf der linken Seite; deutlich zu erkennen ist die graduelle Abstufung von 10^{-3} M nach 10^{-4} M.

Die pH-Titrationskurven mit variablen $[Mo]_t$ geben in beiden Ionenmedien einen ähnlichen Übergang von $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-1}$ M nach $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-4}$ M: Die Breite des Umschlaggebietes wird geringer und verschwindet bei 10^{-4} M ganz[+]. Ein eindeutiger Wendepunkt wird (in beiden Fällen) nicht erhalten, man findet stattdessen ein ausgedehntes Wendepunktgebiet, das sich von $p = 1.1$ bzw. 1.2 bis $p = 1.5$ erstreckt und vermuten läßt, daß die beobachtete Gesamttitrationskurve aus einer Überlagerung von Titrationskurven verschiedener einzelner Gleichgewichte entstanden ist.

[+] Die Kurven für 10^{-4} M entsprechen einer "Diprotonierung in einem Schritt" zu H_2MoO_4 (98).

Dafür spricht der deutlich asymmetrische Verlauf der Kurven 10^{-1} M und 10^{-2} M, den der Begleitsalz-Zusatz noch stärker hervortreten läßt: Durch den steilen Abfall der pH-Kurve auf der linken Seite des Äquivalenzgebietes wird offenbar das erste dieser Gleichgewichte markiert, dessen Äquivalenzpunkt bei p = 1.1 - 1.2 liegt und etwa mit dem Schnittpunkt aller Kurven bei p = 1.16 zusammenfällt. Einen ähnlichen Schnittpunkt beobachtete HOLZNAGEL (72) in 0.2 M NaCl bei p = 1.38; ob es sich hierbei um einen isohydrischen Punkt (55) handelt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. (Daß die Titrationskurven ohne NaCl-Zusatz sich nicht mehr in einem Punkt schneiden, liegt an der unterschiedlichen Ionenstärke der einzelnen Konzentrationsreihen). Bemerkenswert ist jedoch die Verschiebung dieses Schnittpunktes, der als eine Art mittlerer Äquivalenzpunkt betrachtet werden kann, zu kleineren p-Werten mit wachsender NaCl-Konzentration; p = 1.16 stellt in dieser Hinsicht den Extremwert dar. Dieser Wert liegt in der Nähe des für das Hepta-Anion $Mo_7O_{24}^{6-}$ charakteristischen Ansäuerungsverhältnisses und gibt einen weiteren Hinweis darauf, daß dieses Polyion das erste hauptsächlich gebildete Kondensationsprodukt ist; die darüber hinaus entstehenden Spezies besitzen eine geringere Ladung und sind mindestens teilweise protoniert.

b) Die pH-Werte wässriger Lösungen von kristallinem Ammonium-Heptamolybdat (Tab. 8, $pMo_7 = -\log [Mo_7O_{24}^{6-}]$) und acidifizierter Molybdat-Lösungen des Ansäuerungsverhältnisses p = 1.14 (Tab. 9, $pMo = -\log [MoO_4^{2-}]$) wurden in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Die Daten sind in Abb. 12 als Kurve 1 (Heptamolybdat) bzw. 2 (p = 1.14) aufgetragen. Beide Kurven zeigen einen gleichartigen Verlauf: durch eine Abszissenverschiebung von etwa 0.8 log c-Einheiten lassen sie sich ineinander überführen. Diese Verschiebung erklärt sich daraus, daß den Konzentrationsangaben der Kurve 1 die Molmasse des

Tab. 8: Acidität von Ammonium-Heptamolybdat-Lösungen

$[Mo_7]$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	pMo_7	pH
$1.0 \cdot 10^{-1}$	1.00	5.36
$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.30	5.32
$3.0 \cdot 10^{-2}$	1.52	5.25
$2.0 \cdot 10^{-2}$	1.70	5.18
$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00	5.08
$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.30	4.96
$3.0 \cdot 10^{-3}$	2.52	4.85
$2.0 \cdot 10^{-3}$	2.70	4.75
$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.00	4.64
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.30	4.47
$3.0 \cdot 10^{-4}$	3.52	4.43
$2.0 \cdot 10^{-4}$	3.70	4.38
$1.0 \cdot 10^{-4}$	4.00	4.37
$4.0 \cdot 10^{-5}$	4.40	4.42
$1.0 \cdot 10^{-5}$	5.00	5.87

Hepta-Anions $Mo_7O_{24}^{6-}$, denen der Kurve 2 die Molmasse des Mono-Anions MoO_4^{2-} zugrunde liegt. Die Differenz der Logarithmen beider Molmassen (M = 1056 bzw. 160 $g \cdot Mol^{-1}$) ist 0.82 und entspricht dem beobachteten Wert. Es stellt sich also offenbar von beiden Seiten aus der gleiche Zustand in der Lösung ein, wobei das Hepta-Anion $Mo_7O_{24}^{6-}$ bei höheren Konzentrationen die vorherrschende Komponente bildet; allerdings deuten Relaxationsmessungen an Ammonium-Heptamolybdat- und auf p = 1.14 angesäuerten Molybdat-Lösungen auf die Anwesenheit anderer Spezies hin.

Tab. 9: Acidität von Polymolybdat-Lösungen p = 1.14

[Mo] [Mol· l^{-1}]	pMo	pH
$2.0 \cdot 10^{-1}$	0.70	5.15
$1.0 \cdot 10^{-1}$	1.00	5.08
$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.30	4.96
$3.0 \cdot 10^{-2}$	1.52	4.90
$2.0 \cdot 10^{-2}$	1.70	4.84
$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00	4.70
$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.30	4.57
$2.0 \cdot 10^{-3}$	2.70	4.38
$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.00	4.28
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.30	4.27
$2.0 \cdot 10^{-4}$	3.70	4.30
$1.0 \cdot 10^{-4}$	4.00	4.70
$4.0 \cdot 10^{-5}$	4.40	5.93

Mit zunehmender Verdünnung sinkt die Acidität infolge einer wachsenden hydrolytischen Desaggregation der polymeren Spezies, die H^+-Ionen freisetzt. Nachdem sich die Aggregationsgleichgewichte bei $[Mo_1] \approx 10^{-4}$ M weitgehend auf die Seite des Monomeren MoO_4^{2-} verlagert haben, macht sich dessen Protonierung zu H_2MoO_4 bemerkbar, das als Protonenacceptor fungiert ($\log K_1 \cdot K_2$ = 7.75 in 0.1 M KCl (98)) und so den pH-Anstieg bei sehr niedrigen Mo-Konzentrationen verursacht.

Kurve 3 gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Acidität wässriger Lösungen von kristallinem Natrium-Metawolframat wieder (Daten in Tab. 10;

Tab.10: Acidität von Natrium-Metawolframat-Lösungen

$[W_{12}]$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	pW_{12}	pH	$pH^{++)}$
$1.0 \cdot 10^{-1}$	1.00	3.18	3.18
$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.30	3.47	3.47
$2.0 \cdot 10^{-2}$	1.70	3.88	3.88
$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00	4.22	4.22
$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.30	4.67	4.52
$2.0 \cdot 10^{-3}$	2.70	5.47	4.98
$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.00	5.91	5.26
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.30	6.13	5.56
$2.0 \cdot 10^{-4}$	3.70	6.21	5.80
$1.0 \cdot 10^{-4}$	4.00	6.27	6.20
$5.0 \cdot 10^{-5}$	4.30	6.36	6.24
$2.0 \cdot 10^{-5}$	4.70	6.44	6.28
$1.0 \cdot 10^{-5}$	5.00	6.48	6.31

$^{++)}$nach 14 Tagen

$pW_{12} = -\log [W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}]$; die schwarzen Punkte in Abb. 12 entsprechen den Werten $pH^{++)}$. Das Metawolframat-Anion verhält sich demnach wie eine starke Säure: Bis nahezu 10^{-4} M liegen die Punkte auf der Geraden $pH = pW_{12}$, d.h. $[H^+] \approx [W_{12}]$. Die Gleichgewichtseinstellung dauert im mittleren Konzentrationsbereich nahezu 14 Tage, möglicherweise ein Hinweis darauf, daß das Meta-Anion im Zusammenhang mit seiner Protonenabgabe Umlagerungen erfährt, wobei jedoch das Grundgerüst des Polyanions erhalten bleibt, wie aus der zeitlichen Konstanz des UV-Spektrums hervorgeht. Unterhalb von $[W_{12}] = 10^{-4}$ M hört die

Protonendonator-Funktion auf; die Stabilität des Polyanions konnte hingegen spektralphotometrisch bis 10^{-5} M nachgewiesen werden.

3.2 UV-Absorptionsmessungen

Zur Aufnahme der UV-Absorptionsspektren diente das Beckman Spektrophotometer DK-2. Es wurden Quarzküvetten mit Innendurchmessern von 1.0, 0.1 und 0.01 cm benutzt. Bei Verwendung von bidest. Wasser (Quarzapparatur) wurde darauf geachtet, daß die Absorption auf Molybdat-Spezies (bzw. Polyanionen) beschränkt blieb. Die Spektren sind als Extinktionskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergegeben (Abb. 13 - 18). Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε hat allgemein die Größenordnung 10^4; mit Hilfe der verfügbaren Küvetten konnte daher ein Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-2}$ M bis $5 \cdot 10^{-5}$ M erfaßt werden. Das Produkt $c \cdot d$ (Konzentration · Schichtdicke) wurde bei allen Spektren konstant gehalten, so daß die gemessenen Extinktionswerte sich stets um denselben Faktor von den zugehörigen Extinktionskoeffizienten unterscheiden.

Im Fall der Isopolywolframate (36) gestatteten die UV-Absorptionsspektren eine deutliche Differenzierung und Charakterisierung einzelner Spezies. Die von JANDER und JAHR (29) beobachtete Gesetzmäßigkeit der "Rotverschiebung" bei Aggregationsprozessen tritt dabei sehr ausgeprägt zutage: Das längstwellige Absorptionsmaximum verschiebt sich von λ_{max} = 199 mμ ($\bar{\nu}_{max}$ = 50 300 cm^{-1}) beim Monowolframat-Ion WO_4^{2-} (99) zu λ_{max} = 257 mμ (38 800 cm^{-1}) beim Metawolframat-Ion $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ (Abb. 18, Kurve 3).

Die Veränderungen beim Übergang von Monomolybdat MoO_4^{2-} zu Polymolybdaten sind dagegen weitaus schwächer, wie Abb. 17 erkennen

läßt, die eine Auswahl von Extinktionskurven verschiedenen Ansäuerungsgrades bei konstanter Mo-Totalkonzentration wiedergibt. Kurve 1 (MoO_4^{2-}, siehe auch Kurve 3 in Abb. 16) besitzt eine markante Schulter bei 231 mμ und ein Maximum bei 208 mμ (100), das sich mit dem benutzten Gerät nicht mehr ganz erfassen ließ, da dessen äußerste Meßgrenze bei 210 mμ lag. ISRAELI (100) zerlegte das Gesamt-Absorptionsspektrum des MoO_4^{2-}-Ions in zwei sich überlappende Gaußkurven mit je einem Maximum bei 208 mμ (48 000 cm^{-1}) bzw. 231 mμ (43 200 cm^{-1}) und ordnete sie auf Grund ihrer hohen Extinktionskoeffizienten (ε_{max} = 8700 bzw. 4500) Ein-Elektronen-Übergängen in einem MO-Niveauschema zu (vgl. hierzu auch VISTE und GRAY (99)). Einer Erweiterung der MO-Interpretation auf die polynuklearen Spezies steht deren komplexe Struktur und relativ niedrige Symmetrie entgegen, so daß die Spektren zunächst nur phänomenologisch betrachtet werden können.

Das Maximum bei 208 mμ behält offenbar seine Frequenzlage beim Übergang vom Monomeren zu den Polymeren; erst bei einem dem isoelektrischer Punkt entsprechenden Ansäuerungsverhältnis von 2.0 tritt eine Verschiebung zu längeren Wellen ein. Mit wachsendem p nimmt jedoch die Extinktion an der Stelle λ_{max} ab. Eine Extinktionsabnahme findet man auch am zweiten, verdeckten Maximum 231 mμ , dessen Absorptionswellenlänge sich zugleich um maximal etwa 15 mμ erhöht.

Diese verhältnismäßig geringfügigen Veränderungen erlauben es z. B., die Spektren der Ansäuerungsgrade p = 1.14 und 1.50 voneinander zu unterscheiden (Abb. 16), obwohl ihre Ähnlichkeit sehr groß ist, was wiederum angesichts der Ähnlichkeit der Strukturen von Hepta- und Oktamolybdat (Abb. 1) verständlich erscheint. Zu erkennen ist aber bei Kurve 2 und 3 der Abb. 16 die unterschiedliche Lage der Absorptionsschulter im Bereich von 230 - 250 mμ , die sich sicher nicht auf eine

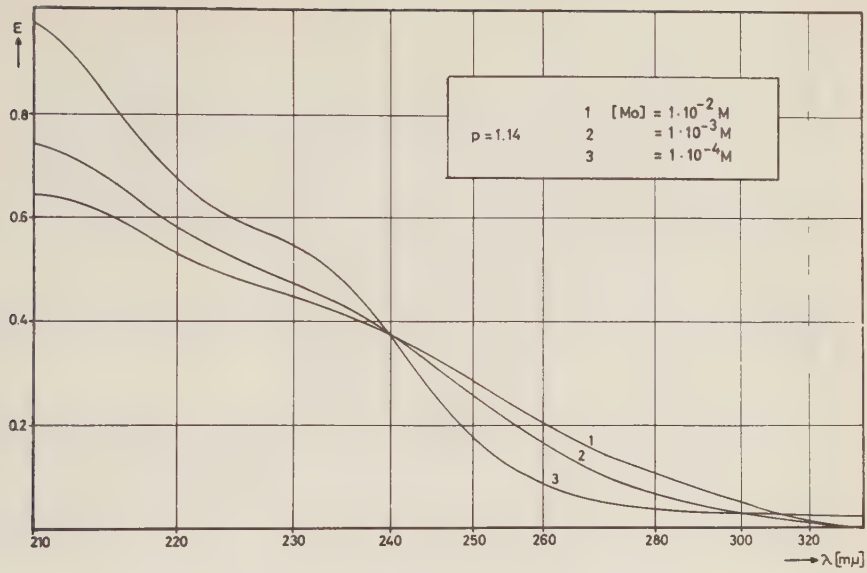
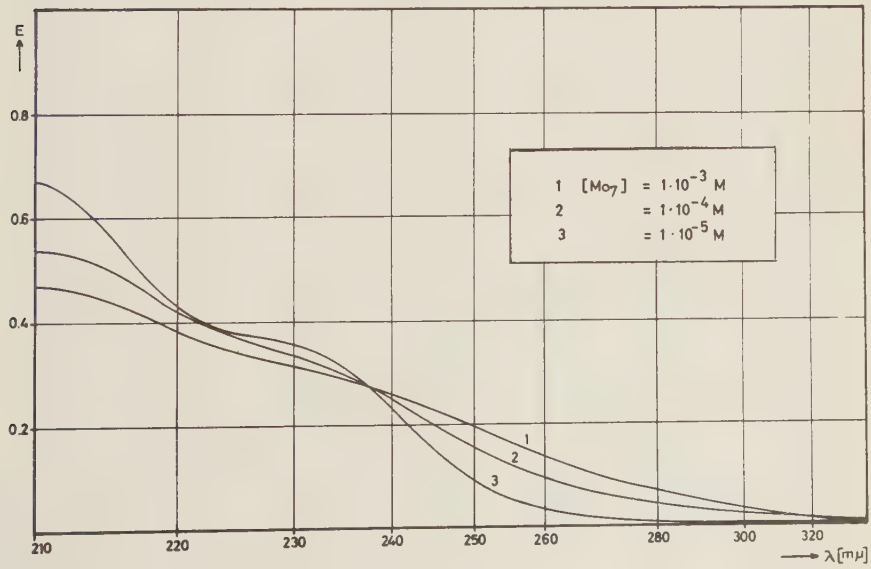


Abb. 13 u. 14 UV-Absorptionsspektren
von Heptamolybdat-Lösungen



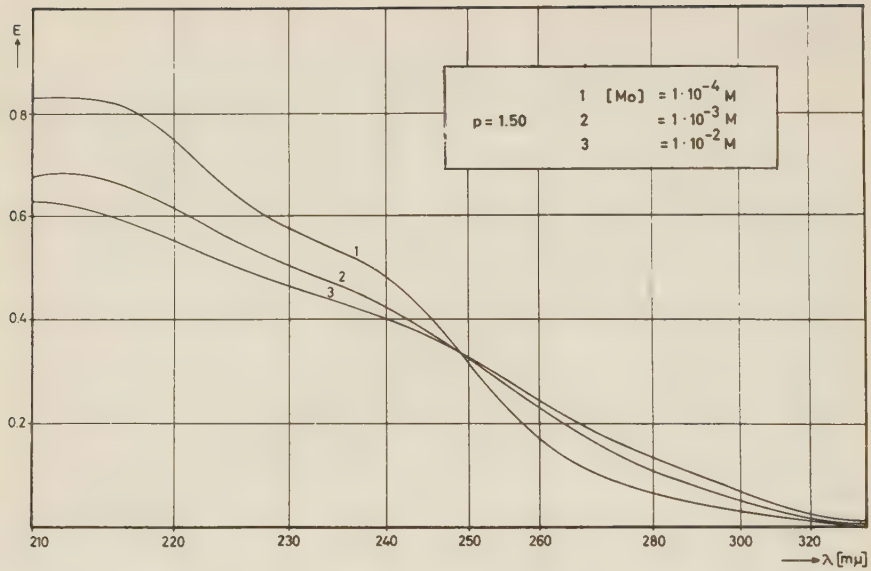
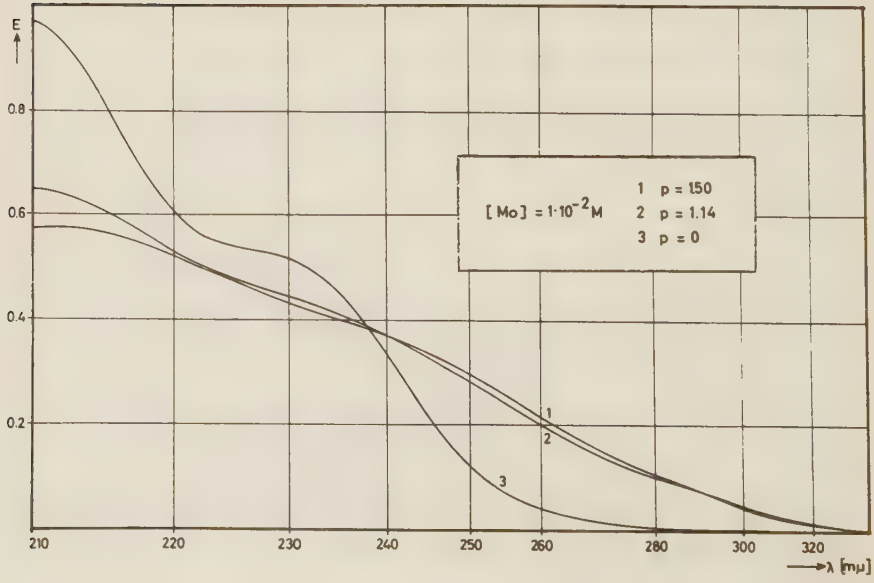


Abb. 15 u. 16 UV-Absorptionsspektren von Polymolybdat-Lösungen



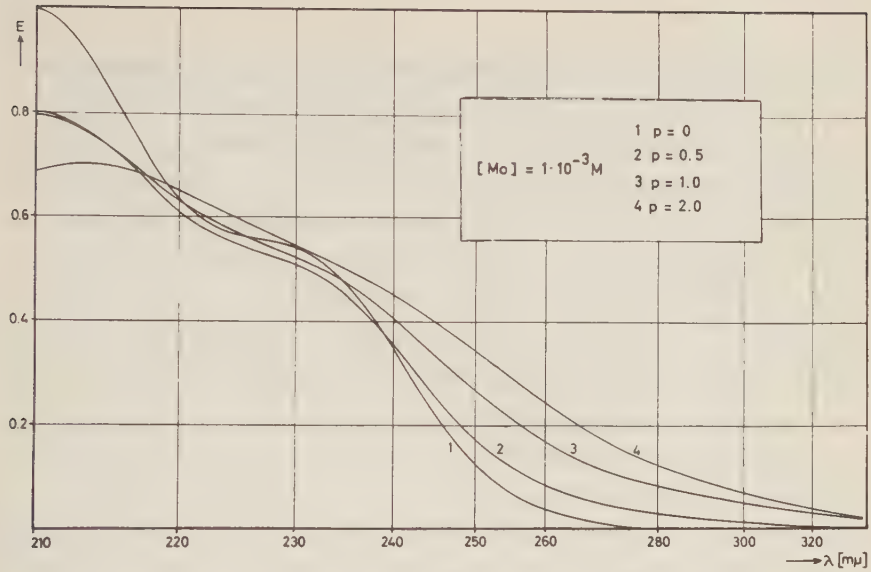
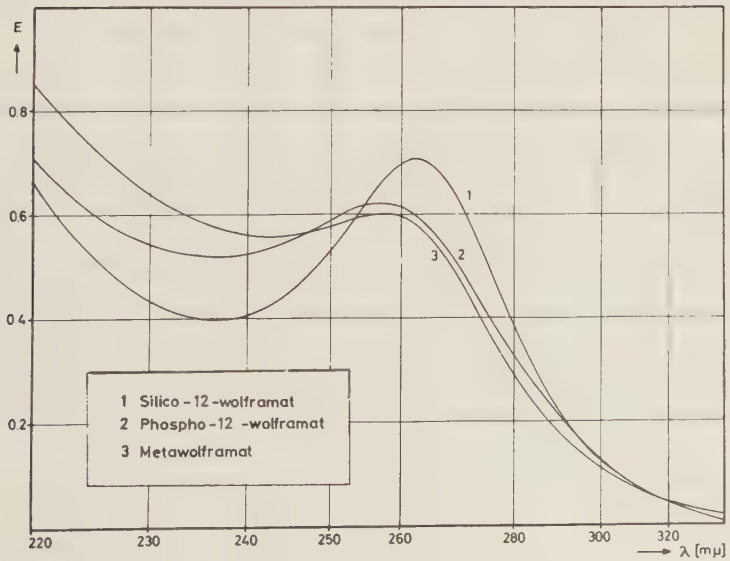


Abb.17u.18 UV-Absorptionsspektren
von Polymolybdaten und-wolframaten



einfache fortlaufende Protonierung des Hepta-Ions (62) zurückführen läßt. Deutlich hebt sich von beiden Extinktionskurven diejenige des MoO_4^{2-}-Ions ab (Abb. 16, Kurve 3). Dieser Unterschied gestattete es, den Konzentrationseinfluß an den ausgezeichneten Punkten p = 1.14 und p = 1.50 auch spektralphotometrisch zu studieren (Abb. 13 und 15). Die Verschiebung der Aggregationsgleichgewichte zum Monomeren beim Übergang von $[Mo]_t = 10^{-2}$ M nach 10^{-4} M ist offensichtlich; die Extinktionskurve von 10^{-4} M hat in beiden Fällen schon beinahe die Gestalt des MoO_4^{2-}-Spektrums. Andererseits findet man, nimmt man die (hier nicht wiedergegebenen) Absorptionskurven für $[Mo]_t = 2 \cdot 10^{-2}$ M mit einer 0.01 cm-Küvette wie bei $1 \cdot 10^{-2}$ M auf, im gesamten Meßbereich genau doppelt so hohe Extinktionswerte - für p = 1.14 sowohl wie auch für p = 1.50 - , ein Zeichen dafür, daß oberhalb von $[Mo]_t = 1 \cdot 10^{-2}$ M keine meßbaren Veränderungen in der Zusammensetzung mehr auftreten, die Aggregationsgleichgewichte also ganz auf der Seite der Polymeren liegen, in Übereinstimmung mit den potentiometrischen Daten. Eine exakte Prüfung der Einheitlichkeit verhindern, wie bereits ausgeführt, die zu geringen ε-Differenzen zwischen den einzelnen Polynuklearen.

Dem Ergebnis der potentiometrischen Untersuchungen entspricht ebenfalls die Übereinstimmung zwischen den UV-Spektren acidifizierter Molybdat-Lösungen des Ansäuerungsgrades p = 1.14 (Abb. 13) und wässriger Lösungen von Ammonium-Heptamolybdat (Abb. 14); die Extinktionswerte differieren wieder um den Faktor 6.6, das Molmassenverhältnis von $Mo_7O_{24}^{6-}$ zu MoO_4^{2-}, da die Einwaage jeweils auf diese Ionen bezogen war. Die Spektren geben ein unmittelbares und anschauliches Bild vom gleichartigen Verlauf des hydrolytischen Abbaus in beiden Lösungen.

Den Abbildungen 13 - 15 zufolge schneiden sich bei festem p-Wert die Extinktionskurven verschiedener Konzentrationen scheinbar in einem Punkt. Die Originalspektren zeigen jedoch einwandfrei mehrere Schnittpunkte, die nur ungefähr zusammenfallen. Es kann sich demnach nicht um isosbestische Punkte handeln.

4 Reaktionskinetische Untersuchungen

Über Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktionen in den Systemen H^+/MoO_4^{2-} und H^+/WO_4^{2-} ist noch wenig bekannt. Studiert wurde von SOUCHAY (30) auf polarographischem Wege, von RIPAN und MARCU (101) und DUNCAN und KEPERT (102)(32) mit Hilfe der Radiopapierchromatographie und von SPITSYN und KABANOV (103)(104)(105)(106) anhand von dilatometrischen, UV-spektralphotometrischen und IR-spektroskopischen Messungen die relativ langsame Umwandlung verschiedener instabiler Polywolframat-Spezies ineinander.

Die in beiden Systemen praktisch momentan ablaufenden primären Aggregationsvorgänge lassen sich jedoch mit konventionellen kinetischen Methoden nicht erfassen. SCHWARZENBACH und Mitarbeitern (98)(61) gelang es durch Raschneutralisation in einer Strömungsapparatur, im Zeitbereich von 10 - 100 msec ein intermediäres Polywolframat-Ion der Zusammensetzung $H_5W_4O_{16}^{3-}$ nachzuweisen. Wir beobachteten bei Temperatursprung-Relaxationsversuchen an Polyanionen-Lösungen auswertbare Signale und benutzten dieses Verfahren zur Untersuchung der Komplexbildung (Abschn. 4.2).

Die durch OH^--Ionen bewirkte Desaggregation der Isopolyanionen verläuft demgegenüber in bequem meßbaren Zeiträumen (30). Für eine Untersuchung der Zerfallsreaktion stellt das Metawolframat-Ion $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ die geeignete Modellsubstanz dar, da dieses Polyanion in wässriger Lösung als stabiles einheitlich dodekameres Teilchen vorliegt und ein charakteristisches UV-Absorptionsspektrum aufweist, das eine Analyse des Reaktionsverlaufs ermöglicht (36)(107).

4.1 Alkalische Desaggregation des Metawolframat-Ions

Während der Umsetzung des Metawolframations mit OH^- tritt ausschließlich das UV-Absorptionsspektrum des Metawolframats auf. Offensichtlich besteht also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Umwandlung des Meta-Ions und läßt sich mit der Reaktionsgleichung

$$(4.1) \quad [W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} + 18\ OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 12\ WO_4^{2-} + 10\ H_2O$$

beschreiben.

Der allgemeine Ansatz für das differentielle Zeitgesetz dieser Reaktion würde lauten ($[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-} \equiv W_{12}$):

$$(4.2) \quad \frac{-d[W_{12}]}{dt} = k_1 [W_{12}]^m [OH^-]^n - k_{-1} [WO_4^{2-}]^p$$

wobei $[W_{12}]$, $[OH^-]$ und $[WO_4^{2-}]$ die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen bedeuten. Da stets im alkalischen Medium gearbeitet wurde, ist der Term für die Rückreaktion $k_{-1} [WO_4^{2-}]^p$ vernachlässigbar, so daß die Ermittlung des Zeitgesetzes im Auffinden der Potenzexponenten m und n und der Konstanten k_1 besteht.

In einem ersten Versuch bei 24°C (Tab. 11) wurde die OH^--Ausgangskonzentration in Form von Natronlauge sehr groß gegenüber der Metawolframatkonzentration gewählt ($[OH^-]_o = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol·l^{-1}, $[W_{12}]_o = 3 \cdot 10^{-5}$ Mol·l^{-1}), um die relative Änderung von $[OH^-]$ während der Reaktion klein zu halten; die OH^--Konzentration kann so praktisch als konstant und gleich dem Anfangswert betrachtet werden. Die Änderung

der Metawolframat-Konzentration wurde durch Extinktionsmessungen bei $\lambda = 257\ m\mu$ unter Benutzung von 1-cm- bzw. 0.1-cm-Quarzküvetten verfolgt, nachdem zuvor die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes im fraglichen Konzentrationsbereich überprüft worden war. Die Versuchslösungen waren bis auf die kurze Zeitspanne der unmittelbaren Extinktionsmessung thermostatisiert.

SOUCHAY (30) stellte fest, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des γ-Metawolframats der OH^--Konzentration direkt proportional sei. Nimmt man ein analoges Verhalten für das Metawolframat an und setzt probeweise auch m = 1, so erhält die Geschwindigkeitsgleichung (4.2) die Gestalt

$$\frac{-d\,[W_{12}]}{dt} = k_1\,[OH^-]\,[W_{12}],$$

wobei $[OH^-]$ = const. Durch Integration folgt

$$[W_{12}] = [W_{12}]_o \cdot \exp(-k \cdot t)$$

und, da $E = a \cdot [W_{12}]$, bzw. $E_o = a \cdot [W_{12}]_o$,

$$\log \frac{E}{E_o} = -\frac{k}{2.303} \cdot t \quad . \tag{4.3}$$

Die Auftragung der experimentell ermittelten Werte von $\log E/E_o$ (Tab.11) gegen die Zeit t gemäß Gl. (4.3) ergibt tatsächlich eine Gerade, wie Abb. 19 zeigt. Das bedeutet, daß die Zerfallsreaktion des Meta-Ions von der 1. Ordnung in bezug auf Metawolframat ist.

In einer zweiten Versuchsreihe (Tab.12) wurden die Ausgangskonzentrationen an Metawolframat und Natronlauge nach Gl. (4.1) im stöchiometrischen Verhältnis $[OH^-] = 18\,[W_{12}]$ angesetzt; es war

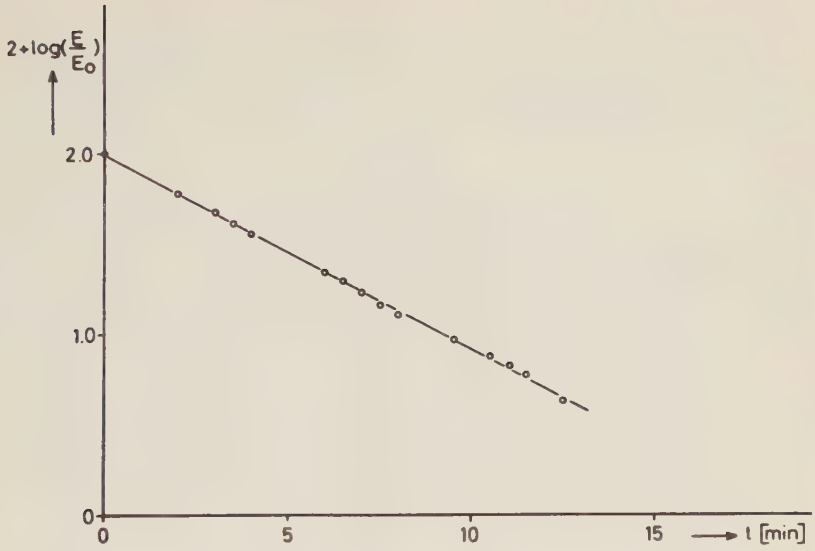
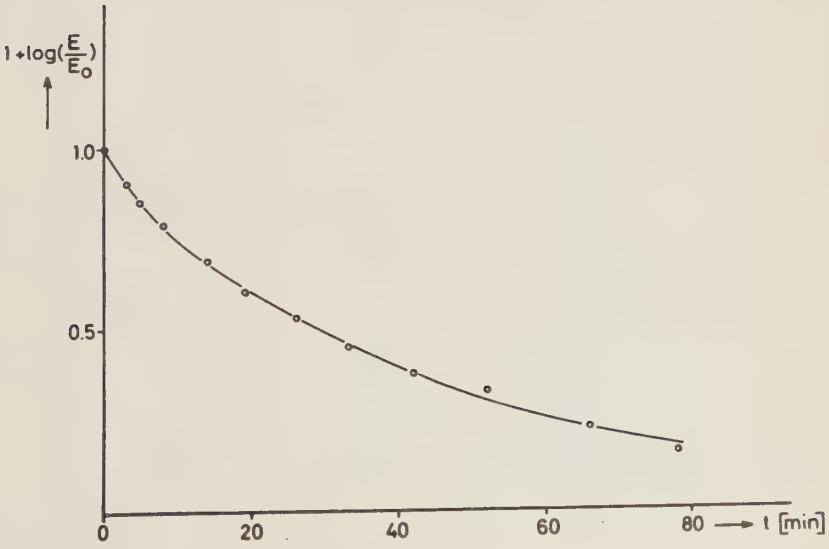


Abb.19 u. 20 Zur Reaktion Metawolframat – OH^-



$[W_{12}]_o = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $[OH^-]_o = 7.2 \cdot 10^{-3}$ M. Der zeitliche Verlauf der optischen Dichte wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Tab. 11

t [min]	E	$2+\log \frac{E}{E_o}$	t [min]	E	$2+\log \frac{E}{E_o}$
0	1.15	2.000	7.5	0.17	1.170
2.0	0.69	1.778	8.0	0.15	1.115
3.0	0.55	1.679	9.5	0.11	0.981
3.5	0.48	1.620	10.5	0.09	0.894
4.0	0.42	1.563	11.0	0.08	0.842
6.0	0.26	1.354	11.5	0.07	0.784
6.5	0.23	1.301	12.5	0.05	0.638
7.0	0.20	1.240			

Das Zeitgesetz erster Ordnung trifft in diesem Fall nicht mehr zu, wie Abb. 20 zeigt, in der die Meßdaten für 21.5°C (Tab12) in der Form der Gl. (4.3) dargestellt sind.

Nimmt man hingegen m = n = 1 an, so wird - mit $[OH^-] = 18\,[W_{12}]$ - aus Gl. (4.2)

$$\frac{-d\,[W_{12}]}{dt} = 18\,k_1\,[W_{12}]^2 \quad .$$

Die Integration unter der Randbedingung $[W_{12}] = [W_{12}]_o$ zur Zeit t = 0 liefert

$$\frac{1}{[W_{12}]} - \frac{1}{[W_{12}]_o} = 18\,k_1\,t$$

und nach Umformung und Substitution durch E bzw. E_o

(4.4) $$\left(\frac{E_o}{E} - 1\right) \cdot \frac{1}{E_o} = 18\, k_1' \, t$$

mit

$$k_1' \cdot E_o = k_1 \cdot [W_{12}]_o .$$

Tab. 12

[°C]	t [min]	E	$\left(\frac{E_o}{E} - 1\right) \cdot \frac{1}{E_o}$
21.5	0	1.59	0
	3	1.27	0.157
	4	1.20	0.201
	5	1.13	0.258
	8	0.98	0.390
	14	0.77	0.666
	19	0.64	0.931
	26	0.54	1.22
	33	0.45	1.59
	42	0.38	2.00
	52	0.34	2.31
	66	0.27	3.07
	78	0.23	3.72
26	0	1.59	0
	4	1.18	0.220
	7	0.97	0.402
	10	0.82	0.591
	14.5	0.68	0.843
	17	0.61	1.01
	20	0.55	1.19
	26	0.46	1.55
	35	0.37	2.08
	43	0.32	2.50
	53	0.28	2.95
	66	0.23	3.72
30	0	1.59	0
	2	1.29	0.145
	5	1.03	0.340
	8	0.85	0.547
	10	0.75	0.705
	12	0.68	0.842
	16	0.57	1.13
	20	0.49	1.42
	27	0.40	1.88
	34	0.34	2.31
	48	0.26	3.22
	64	0.21	4.13
35	0	1.59	0
	3	1.25	0.170
	4.5	1.04	0.334
	6.5	0.88	0.510
	8.5	0.77	0.667
	10	0.69	0.818
	12	0.62	0.980
	14	0.55	1.19
	18	0.50	1.37
	23	0.38	2.00
	33	0.29	2.82
	43	0.23	3.72
	51	0.20	4.37
39.5	0	1.59	0
	2	1.27	0.157
	4	1.02	0.352
	5.5	0.83	0.578
	7	0.70	0.799
	9	0.62	0.988
	10.5	0.55	1.19
	13.5	0.45	1.59
	16.5	0.39	1.94
	22.5	0.30	2.70
	31	0.23	3.72
	44	0.17	5.25

Trägt man die bei konstanter Temperatur erhaltenen Werte des Ausdrucks auf der linken Seite von Gl. (4.4) gegen t auf, so gelangt man zu den in Abb. 21 wiedergegebenen Geraden, aus deren Steigung die in Tab. 13 aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden. Gleichzeitig ist daraus zu ersehen, daß die alkalische Desaggregation des Meta-Ions eine Reaktion 1. Ordnung in bezug auf OH^- und Metawolframat ist.

Tab. 13

[°C]	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ [°K^{-1}]	k_1 [M^{-1} sec^{-1}]	1 + log k_1
21.5	3.39	0.173	0.238
26	3.34	0.214	0.330
30	3.30	0.248	0.395
35	3.25	0.316	0.500
30.5	3.20	0.439	0.643

Aus der graphischen Darstellung von log k_1 gegen 1/T ergibt sich nach der ARRHENIUS-Gleichung (108)

$$\log k_1 = - \frac{E_A}{2.303\ RT} + \log A \qquad (4.5)$$

die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion zu 9.8 kcal·Mol^{-1} und der präexponentielle Faktor A zu $3 \cdot 10^6$ M^{-1}·sec^{-1}.

Zum Vergleich wurde die alkalische Desaggregation des strukturell verwandten Silicowolframat-Ions $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ in Form der Silicowolframsäure untersucht.

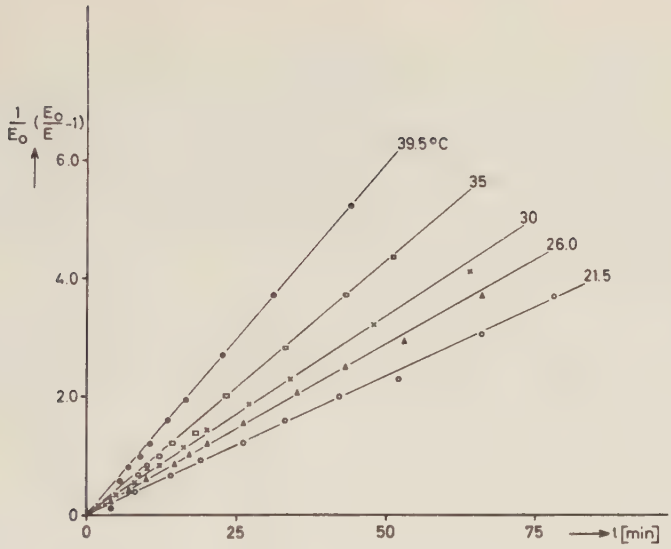
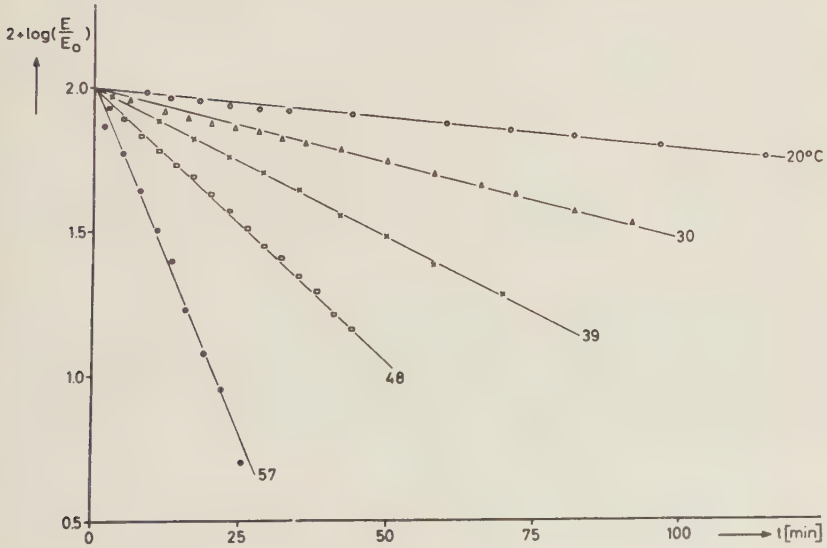


Abb. 21 u. 22 Meta-und Silicowolframat - Zerfall



Da der Abbau dieses Polyanions weitaus langsamer als der des Meta-Ions verläuft und infolgedessen bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Anfangskonzentrationen lange Beobachtungszeiten erforderlich sind, wurde stets mit einem großen Überschuß an NaOH gearbeitet. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Messung der Extinktion E des Silicowolframations bei $\lambda = 257$ mμ verfolgt.

Setzt man das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall in Analogie zur Metawolframatreaktion - auch hier spielt im alkalischen Gebiet die Gegenreaktion keine Rolle - mit

$$\frac{-d[SiW_{12}]}{dt} = k_2 \cdot [SiW_{12}]^r \cdot [OH^-]^s \quad ; \quad SiW_{12} \equiv [SiW_{12}O_{40}]^{4-}$$

an, so erhält man unter der Annahme r = 1, sofern $[OH^-]^s$ = const., durch Integration mit $[SiW_{12}] = [SiW_{12}]_0$ für t = 0 und Einsetzen der der Silicowolframat-Konzentration proportionalen Extinktion

$$\log \frac{E}{E_o} = - \frac{k_2[OH^-]^s}{2.303} \cdot t. \qquad (4.6)$$

Trägt man die Ergebnisse unserer Messungen bei 30°C und den Ausgangskonzentrationen $[SiW_{12}]_o = 2 \cdot 10^{-5}$ M und $[OH^-]_o$ = 0.05, 0.10, 0.15 M (Tab. 14) in Form der Gl. (4.6) auf, so ergeben sich Geraden, deren eine (I) in Abb. 22 als Isotherme für 30°C eingezeichnet ist. Daraus geht hervor, daß die Reaktion nach der 1. Ordnung in bezug auf die Silicowolframat-Konzentration verläuft. Da die Steigung dieser Geraden linear mit der OH^--Konzentration variiert, muß der Potenzexponent s des Zeitgesetzes ebenfalls gleich 1 sein.

Tab. 14

	t [min]	E	$2+\log \frac{E}{E_o}$		t [min]	E	$2+\log \frac{E}{E_o}$
	0	0.94	2.000		30	0.41	1.639
	6	0.85	1.956		35	0.36	1.583
	12	0.77	1.913		40	0.30	1.504
	16	0.73	1.890		45	0.27	1.458
	20	0.70	1.872	II	50	0.23	1.388
	24	0.68	1.860		55	0.21	1.349
	28	0.66	1.846		60	0.17	1.257
	32	0.62	1.819		64.5	0.15	1.203
I	36	0.60	1.805				
	42	0.57	1.783		0	0.945	2.000
	50	0.52	1.742		3	0.82	1.938
	58	0.47	1.699		5.5	0.72	1.882
	66	0.43	1.660		8	0.64	1.830
	72	0.40	1.629		11	0.57	1.782
	82	0.35	1.571		14	0.50	1.724
	92	0.32	1.532	III	17	0.44	1.670
					20	0.37	1.595
	0	0.94	2.000		23.5	0.32	1.532
	3.5	0.84	1.951		26	0.29	1.489
	7.5	0.74	1.896		29	0.27	1.458
II	11	0.67	1.853		33	0.21	1.349
	14.5	0.63	1.826		36	0.19	1.305
	20	0.55	1.767		40	0.15	1.203
	25.5	0.46	1.689				

I = 0.05M OH^-, II = 0.10 M, III = 0.15 M.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurde bei einer OH^--Anfangskonzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ M gemessen; aus den experimentell beobachteten Daten, die in Tab.15 und Abb. 22 wiedergegeben sind, wurden die in Tab.16 aufgeführten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ermittelt. Bei der Auftragung von $\log k_2$ gegen 1/T nach Gl. (4.5) erhält man eine Aktivierungsenergie von E_A = 15.4 kcal·Mol^{-1} und

Tab. 15

[°C]	t [min]	E	$2+\log \frac{E}{E_o}$	[°C]	t [min]	E	$2+\log \frac{E}{E_o}$
	0	0.89	2.000		0	1.17	2.000
	9	0.86	1.985		2.5	0.99	1.927
	13	0.82	1.964		5	0.91	1.891
	18	0.80	1.954		8	0.79	1.829
20	23	0.77	1.937		11	0.70	1.777
	28	0.75	1.925		14	0.63	1.731
	33	0.74	1.920		17	0.57	1.688
	44	0.72	1.907		20	0.50	1.631
	60	0.67	1.876	48	23	0.44	1.575
	71	0.64	1.857		26	0.38	1.511
	82	0.61	1.836		29	0.33	1.450
	97	0.57	1.806		32	0.30	1.409
	115	0.52	1.766		35	0.26	1.346
					38	0.23	1.293
	0	0.89	2.000		41	0.19	1.210
	3	0.83	1.969		44	0.17	1.162
	11	0.68	1.883				
	17	0.59	1.821		0	1.00	2.000
	23	0.51	1.758		2	0.73	1.863
	29	0.45	1.704		5	0.59	1.771
39	35	0.39	1.642		8	0.44	1.643
	42	0.32	1.556		11	0.32	1.505
	50	0.27	1.482		13.5	0.25	1.398
	58	0.22	1.393	57	16	0.17	1.230
	70	0.17	1.281		19	0.12	1.079
	85	0.09	1.004		22	0.09	0.954
					25.5	0.05	0.699

einen präexponentiellen Faktor von $A = 5.5 \cdot 10^8\ M^{-1} \cdot sec^{-1}$.

Beide Desaggregationsprozesse - der des Metawolframat-Ions ebenso wie der des Silicowolframat-Ions - verlaufen also als bimolekulare Reaktionen; die Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich größenordnungsmäßig um den Faktor 10^2 (vgl. Tab.13 und Tab.16). Ge-

schwindigkeitsbestimmender Schritt ist in beiden Fällen offensichtlich der nucleophile Angriff eines OH^--Ions auf das Polyion.

Tab. 16

[°C]	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ [°K^{-1}]	$k_2 \cdot 10^2$ [M^{-1} sec^{-1}]	3 + log k_2
20	3.41	0.158	0.199
30	3.30	0.400	0.602
39	3.20	0.795	0.900
48	3.11	1.46	1.164
57	3.03	3.62	1.559

4.2 Relaxationsmessungen nach der Temperatursprung-Methode

Ausführliche Beschreibungen des von EIGEN und DE MAEYER entwickelten T-Sprung-Relaxationsverfahrens zur kinetischen Untersuchung schneller Reaktionen finden sich wiederholt in der Literatur (109) (110) (111) (65) (112); Prinzip und Meßmethode seien daher nur kurz umrissen: Durch einen kurzzeitigen Temperatursprung wird innerhalb weniger Mikrosekunden die Lage eines chemischen Gleichgewichts mit endlicher Reaktionsenthalpie gestört. Die Einstellung des neuen, durch die erhöhte Temperatur gekennzeichneten Gleichgewichtszustandes, d.h. der Relaxationsvorgang, erfolgt bei genügend kleinen und schnellen Störungen nach einem zeitlichen Exponentialgesetz mit einer charakteristischen Zeitkonstanten, der Relaxationszeit τ; diese hängt ihrerseits bei gegebenem Reaktionssystem in definierter Weise von dessen Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen ab. Bei Reaktionssystemen mit mehreren unabhängigen Stufen erhält man eine Summe von

Exponentialausdrücken und dementsprechend ein Spektrum von Relaxationszeiten.

Die Temperaturerhöhung wird in dem hier benutzten Verfahren mit Hilfe von Hochspannungsimpulsen ausgelöst (Abb. 23): Die mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Elektrodenzelle liegt als Entladungswiderstand in einem aperiodisch gedämpften Impulskreis, dessen Kondensator von einem Hochspannungsgenerator (30 kV) gespeist und über eine gesteuerte Funkenstrecke entladen wird. Der Temperatursprung erfolgte bei unseren Versuchen jeweils von 18°C auf 25°C; vor jeder Messung wurde die Zelle thermostatisiert.

Der Relaxationsvorgang wurde durch oszillographische Registrierung der zeitlichen Änderung der Extinktion der Versuchslösung erfaßt. Da Molybdate und Wolframate in dem hier ungünstigen UV-Bereich absorbieren (benutzte Lichtquelle: Wolframlampe; Interferenzfilter), wurde den Reaktionssystemen jeweils ein im Sichtbaren absorbierendes pH-Indikatorsystem von vergleichsweise sehr kurzer Einstelldauer angekoppelt. Die erhaltenen Oszillogramme (Abb. 24) wurden photographiert; aus einer halblogarithmischen Auftragung der Kurvenpunkte gewinnt man nach

$$\Delta c_t = \Delta c_o \cdot \exp(-t/\tau) \qquad (4.7)$$

Δc_t = Differenz zwischen Momentankonzentration (Zeit t) und endgültiger Gleichgewichtskonzentration

Δc_o = Differenz zwischen endgültiger Gleichgewichtskonzentration und Gleichgewichtskonzentration vor dem Temperatursprung

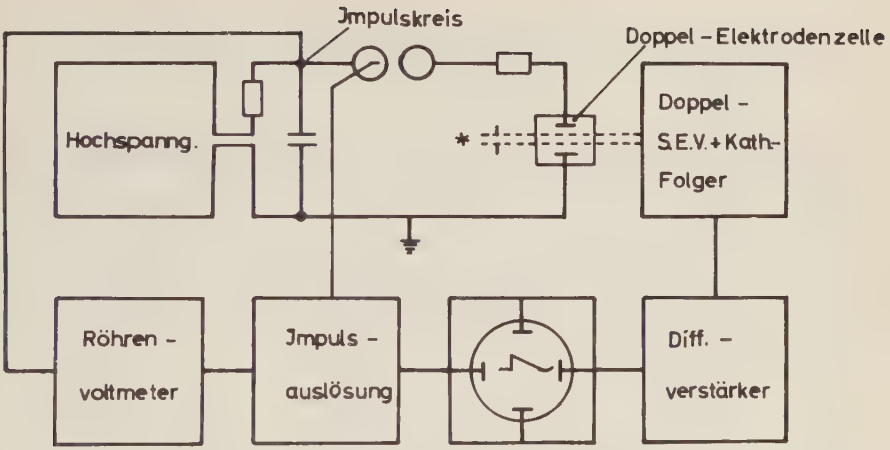


Abb. 23 Blockschaltbild der T-Sprung-Anordnung

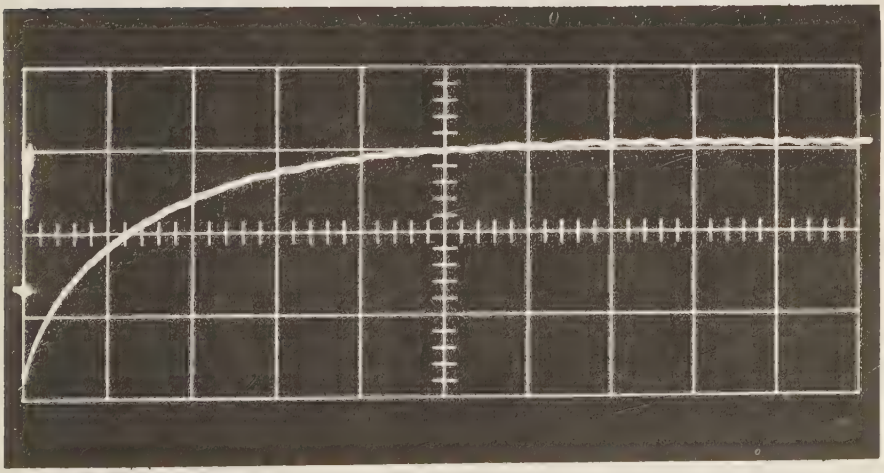


Abb. 24 Oszillogramm

bzw. einem entsprechenden Summenausdruck die Relaxationszeit(en) .

a) Es sollte die Frage untersucht werden, welche Primärschritte bei der nach H^+-Zugabe erfolgenden Aggregation des Monomolybdat-Ions MoO_4^{2-} zu Isopolymolybdaten sich abspielen. Da über evtl. intermediäre Produkte zwischen Mono- und Hepta-Anion keine Angaben vorliegen, wurde versucht, aus der Abhängigkeit der gemessenen Relaxationszeiten von Mo- und H^+-Konzentration Rückschlüsse auf die Zusammensetzung solcher Zwischenprodukte zu ziehen[+].

Probeversuche zeigten bereits bei äußerst geringen Ansäuerungsverhältnissen deutliche Relaxationseffekte. In einer ersten Versuchsreihe (Tab. 17) wurde daher ein relativ hoher, konstanter pH-Wert von 5.50 gewählt und die Mo-Totalkonzentration von $7 \cdot 10^{-3}$ bis $2.5 \cdot 10^{-2}$ M variiert (Tab. 17, Spalte 1). Bei kleineren Konzentrationen traten während des Versuchs Instabilitäten in der Lösung auf, die auf die zu geringe Pufferwirkung des verdünnten Molybdat-Systems zurückzuführen sind. Bei höheren Konzentrationen andererseits wurde die Störung durch eine zweite Relaxationsstufe, die sich bereits ab $21 \cdot 10^{-3}$ M bemerkbar machte, zu groß und verhinderte eine einfache Interpretation der Meßergebnisse.

Als Indikator dienten in dieser Versuchsreihe isohydrische Lösungen von Chlorphenolrot, von denen den Reaktionslösungen soviel zugesetzt wurde, daß die Extinktion im optimalen Bereich von E = 0.3 - 0.5 lag. Kontrolliert wurde die Extinktion mit den Spektrophotometern M 4 Q (Zeiss Opton) bzw. DK-2A (Beckman). Für die pH-Messung stand das mit Glaselektrode und Kalomelelektrode ausgerüstete Gerät pH Meter 22 der Firma Radio-

---

[+] Herrn Dr. H. Diebler bin ich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen zu Dank verpflichtet.

Tab.17: pH = 5.50, [Mo] variabel

$[Mo_1]_{unkorr.}$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	p	$[Mo_1]$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	$1/\tau$ $[sec^{-1}]$
$7 \cdot 10^{-3}$	0.01	$6.72 \cdot 10^{-3}$	12.2
8· "	0.01	7.70· "	13.0
9. "	0.01	8.65· "	16.3
11· "	0.01_5	10.5 · "	19.5
13· "	0.02_0	12.4 · "	30.8
15· "	0.02_7	14.2 · "	40.5
17· "	0.03_3	16.0 · "	49.5
19· "	0.04	17.7 · "	64.8
21· "	0.05	19.4 · "	124.1
23· "	0.07	20.8 · "	146.9
25· "	0.10_7	21.6 · "	204.0

meter (Kopenhagen) zur Verfügung; die Eichung wurde mit elektrometrisch geprüften Standardpufferlösungen (Riedel de Häen) vorgenommen. Es konnte eine Reproduzierbarkeit der pH-Werte von $\pm$ 0.01 pH-Einheiten erreicht werden. Sämtliche Untersuchungslösungen waren, um die Ionenstärke konstant zu halten, 0.3 M an $NaNO_3$. Um sicherzustellen, daß vor Versuchsbeginn stets Gleichgewicht herrschte, blieben die Lösungen nach dem Ansetzen mindestens mehrere Stunden stehen und wurden dann anhand von pH und Extinktion erneut überprüft. Mit Hilfe von Blindversuchen an Indikatorlösungen ohne Molybdat konnten die gemessenen Relaxationseffekte eindeutig auf Molybdat-Gleichgewichte zurückgeführt werden; bei reinen Molybdat-Lösungen ohne H^+-Zusatz (p = 0) wurden

ebenfalls keine Signale beobachtet. Unter der Annahme, daß die hinzugefügten Protonen quantitativ umgesetzt werden, und bei Berücksichtigung einer durch den Indikatorzusatz erforderlichen Volumenkorrektur wurden die korrigierten Monomolybdat-Konzentrationen $[Mo_1] = [MoO_4^{2-}]$ in Spalte 3 der Tab. 17 erhalten. Die gemessenen $1/\tau$ -Werte (Spalte 4) stellen jeweils ein Mittel aus 5 - 12 Einzelwerten dar.

In Abb. 25 sind die reziproken Relaxationszeiten als Funktion der Konzentrationen $[Mo_1]$ aufgetragen (schwarze runde Punkte). Wäre die Spezies, mit der MoO_4^{2-} bei den hier gewählten, sehr niedrigen p-Werten im Gleichgewicht steht, ein Dimeres, so müßte $1/\tau$ linear mit $[Mo_1]$ ansteigen (65) (113). $1/\tau$ wächst jedoch offensichtlich mit einer höheren Potenz von $[Mo_1]$; die Kurve läßt sich in der allgemeinen Form

$$(4.8) \qquad 1/\tau = a \cdot [Mo_1]^n + b \; ; \qquad n > 1$$

beschreiben. Für b ergibt sich durch Extrapolation auf $[Mo_1] = 0$ der Wert 8.5 sec^{-1}.

Um Aussagen über den Aggregationsgrad des polymeren Reaktionspartners machen zu können, muß der Exponent n ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden der experimentell erhaltenen Kurve in Abb. 25 Werte für $1/\tau$ entnommen und nach Subtraktion von b gegen verschiedene Potenzen der zugehörigen $[Mo_1]$-Werte aufgetragen. Für n = 3 findet man - im Gegensatz zu anderen möglichen Exponenten - bei nicht zu hohen $[Mo_1]$-Werten eine Gerade, wie Abb. 26 zeigt; die zugrundeliegenden Daten enthält Tab. 18. Die Abweichungen von der Geraden beginnen - das läßt eine Umrechnung auf Abb. 25 erkennen (gestrichelte Linie) - gerade an der Stelle, an der eine zweite Relaxationszeit auftritt ($[Mo_1] > 18 \cdot 10^{-3}$ M) und damit kein einfacher Zusammenhang zwischen $1/\tau$ und $[Mo_1]$ mehr erwartet werden kann.

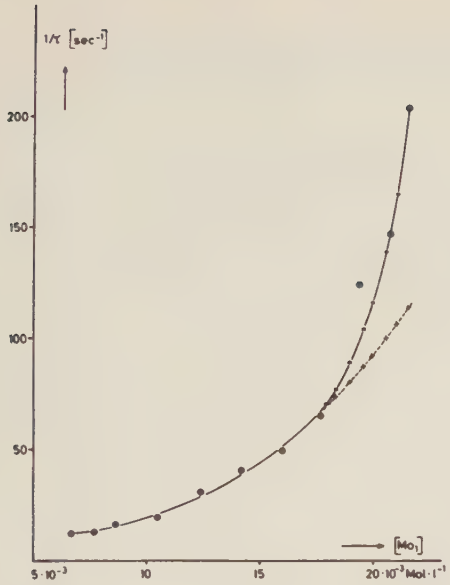
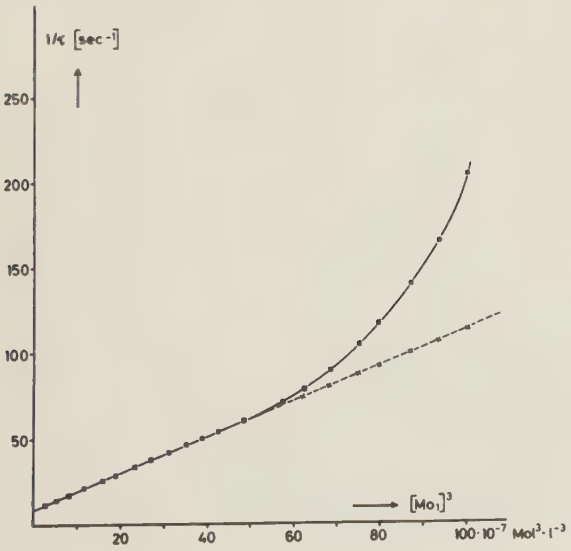


Abb. 25 u. 26

Relaxationszeiten als Funktion der Mo-Konzentration



Tab. 18 : pH = 5.50, [Mo] variabel (Ausgleichswerte)

$[Mo_1]$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	$1/\tau$ $[sec^{-1}]$	$[Mo_1]^3$ $[Mol^3 \cdot l^{-3}]$
$6.9 \cdot 10^{-3}$	12.0	$3.29 \cdot 10^{-7}$
7.0· "	14.0	4.94· "
0.5· "	18.0	8.59· "
10.5· "	21.0	11.56· "
11.6· "	25.0	15.67· "
12.3· "	28.0	18.62· "
13.2· "	32.0	23.00· "
14.3· "	39.0	29.18· "
15.4· "	45.0	36.64· "
17.1· "	61.0	50.00· "
17.9· "	70.0	57.35· "
18.4· "	77.0	62.30· "
19.0· "	89.0	68.59· "
19.6· "	104.0	75.30· "
20.0· "	116.0	80.00· "
20.6· "	139.0	87.42· "
21.1· "	169.0	93.94· "
21.6· "	204.0	100.78· "

Einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit zufolge deutet bereits der Potenzexponent n = 3 der Mo_1-Konzentration an, daß das Mono-Anion mit einer Spezies des Aggregationsgrades 4 im Gleichgewicht steht. Da in dem hier betrachteten Intervall nur eine Relaxationszeit auftritt, können Zwischenprodukte nur in unmeßbar kleinen Konzentrationen vorhanden sein.

Tab. 19: $[Mo_1] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, pH variabel

pH	p	$1/\tau$ $[sec^{-1}]$	$[Mo_1]_{korr.}$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	$[H^+]$ $[Mol \cdot l^{-1}]$	$[Mo_1]^3 \cdot [H^+]^5$ $[Mol^8 \cdot l^{-8}]$
5.60	0.01	12.4	$0.990 \cdot 10^{-2}$	$2.512 \cdot 10^{-6}$	$0.97 \cdot 10^{-34}$
5.53	0.01	15.4	0.990· "	2.990· "	2.32· "
5.45	0.01_3	26.0	0.987· "	3.548· "	5.41· "
5.40	0.02_3	41.9	0.977· "	3.981· "	9.33· "
5.36	0.03_3	55.6	0.967· "	4.365· "	14.32· "
5.30 [5.29]	0.07	101.3	0.930· "	5.012· " [5.129]	25.43· " [28.54]
5.26 [5.27]	0.10	124.0	0.900· "	5.495· " [5.370]	36.52· " [32.55]

Der Koeffizient a der Gl. (4.8) enthält noch die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der H^+-Konzentration, die in der ersten Versuchsreihe konstant gehalten wurde. Zur Ermittlung dieser Abhängigkeit wurde in einer zweiten Versuchsreihe bei einer konstanten Mo-Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-2}$ M der pH-Wert verändert (Tab. 19). Der Variationsbreite sind auch hier wieder Grenzen gesetzt dadurch, daß bei allzu geringen H^+-Konzentrationen die Effekte zu schwach werden, andererseits bei pH 5.30 bereits eine zweite Relaxationszeit in Erscheinung tritt. Die gemessenen $1/\tau$ -Werte wurden probeweise gegen die Produkte $[Mo_1]^3 \cdot [H^+]^m$ $(7 > m > 1)$ aufgetragen; Linearität ergab sich bei m = 5 (Abb. 27. Für die beiden letzten Punkte ist die Schwankungsbreite eingezeichnet, die eine pH-Differenz von 0.01-Einheiten verursacht (eingeklammerte Werte in Tab. 19); eine höhere Meßgenauigkeit war

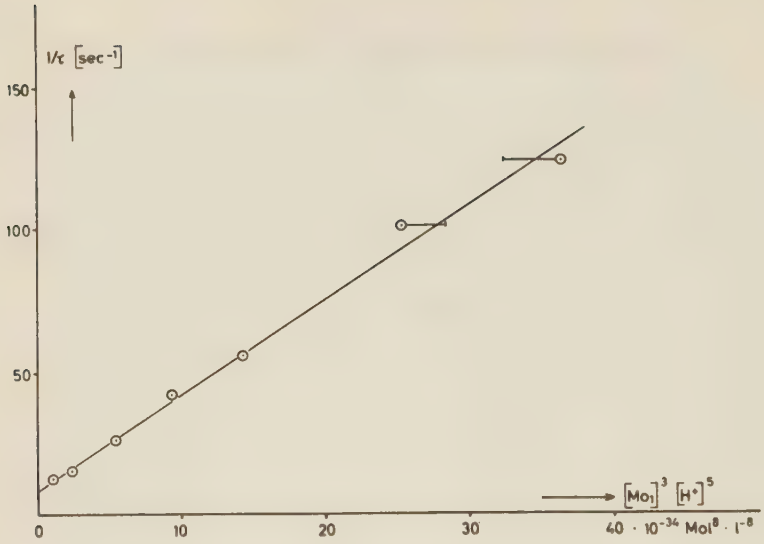


Abb. 27 Relaxationszeiten als Funktion von Mo- und H^+-Konzentration

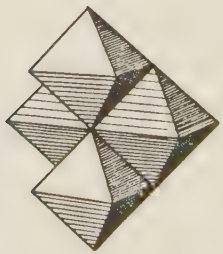


Abb. 28 Mögliche Struktur eines Tetramolybdats

jedoch mit dem verfügbaren Gerät nicht zu erzielen).

Die Bildung des primären Aggregationsproduktes erfordert demnach 6 Protonen. Es muß nun festgestellt werden, ob sich die gefundene [Mo]- und $[H^+]$-Abhängigkeit mit einem plausiblen Reaktionsschema und einer exakten Rechnung erklären läßt. Nach SCHWARZENBACH und MEIER (98) findet bei der Acidifizierung von Molybdat zunächst eine schnelle, mit der hier verwendeten Apparatur nicht mehr registrierbare "Diprotonierung in einem Schritt" zu H_2MoO_4 statt. Die anschließende Aggregation sollte über eine Folge bimolekularer Reaktionsschritte hoher Geschwindigkeit ablaufen. (Bereits trimolekulare Reaktionen sind in Lösung wenig wahrscheinlich und selten). Diesen Forderungen entspricht das folgende Schema[+]:

(4.9)

$$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$$

$$HMoO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$$

$$MoO_4^{2-} + H_2MoO_4 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Mo_2$$

$$Mo_2 + H_2MoO_4 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Mo_3$$

$$Mo_3 + H_2MoO_4 \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} Mo_4$$

[+] Die Molybdat-Spezies sind nur kurz durch ihre Aggregationszahl gekennzeichnet.

Für die Mo_4-Bildung gilt das Zeitgesetz:[+)]

$$(4.10) \qquad \frac{d\ Mo_4}{dt} = k_4 \cdot Mo_3 \cdot H_2Mo - k_{-4}\ Mo_4 \ .$$

Mit Hilfe der Stationaritätsbedingungen $d\ Mo_2/dt = 0$ und $d\ Mo_3/dt = 0$ lassen sich nach einigen Umformungen die unabhängigen Variablen von $d\ Mo_4/dt$ auf H^+, Mo_4 und $\sum Mo_1 = MoO_4^{2-} + HMoO_4^- + H_2MoO_4$ reduzieren. Führt man nun in die Geschwindigkeitsgleichung eine kleine Änderung Δc sämtlicher Konzentrationen ein, so erhält man unter Berücksichtigung von Massenerhaltung und Gleichgewichtsbedingung durch Vergleich mit der Relaxations-Differentialgleichung (vgl. Gl. (4.7))

$$(4.11) \qquad \frac{d\ \Delta c}{dt} = -\frac{\Delta c}{\tau}$$

für die reziproke Relaxationszeit den Ausdruck:

$$(4.12) \qquad \frac{1}{\tau} \approx \frac{36\, k_2 k_3 k_4\, BC^2 \cdot K_1 K_2^{-1} \sum Mo_1^{\ 3} + k_{-2} k_{-3} k_{-4}}{k_3 k_4\, C^2 \sum Mo_1^{\ 2} + k_{-2} k_4\, C \sum Mo_1 + k_{-2} k_{-3}} \ ,$$

wobei

$$K_1 = \frac{MoO_4^{2-} \cdot H^+}{HMoO_4^-} \ ,$$

$$K_2 = \frac{HMoO_4^- \cdot H^+}{H_2MoO_4} \ ,$$

$$p\,(K_1 \cdot K_2) = 7.75; \quad pK_1 \approx pK_2 = 3.88 \ ;$$

$$B = \frac{H \cdot K_2}{K_1 K_2 + HK_2 + H^2} = \text{const} \cdot H,$$

+) Im folgenden werden Konzentrationen ohne eckige Klammern wiedergegeben; $[H^+] = H$.

$$C = \frac{H^2}{K_1 K_2 + H K_2 + H^2} = \text{const} \cdot H^2 .$$

Für das Auftreten nur einer Relaxationszeit im Reaktionssystem

$$\text{(4.13)} \qquad Mo + Mo \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (Mo_2) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} (Mo_3) \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} Mo_4 ,$$

in dem die intermediären Produkte nur in verschwindender Menge vorhanden sind, bestehen u.a. die Bedingungen:

$$\text{(4.14)} \qquad k_{-3} \gg k_4 \; Mo \text{ bzw. } k_{-2}k_{-3} \gg k_{-2}k_4 \; Mo$$

$$k_{-2}k_{-3} \gg k_3 k_4 \; Mo^2 .$$

Damit sind der erste und zweite Term im Nenner von Gl. (4.12) vernachlässigbar, und es ergibt sich für $1/\tau$ der Ausdruck

$$\text{(4.15)} \qquad \frac{1}{\tau} = a' \cdot [H^+]^5 \cdot \sum Mo_1{}^3 + b' ,$$

der mit der experimentell ermittelten Konzentrationsabhängigkeit der reziproken Relaxationszeit übereinstimmt.

Beim Ansäuern einer MoO_4^{2-}-Lösung tritt also als erstes Polyanion ein Tetramolybdat auf, für dessen Bildung 6 H^+-Ionen verbraucht werden. Di- und Trimolybdate sind in wässriger Lösung nicht existent.

Über den Mechanismus der einzelnen Teilreaktionen (4.9) kann auf diesem Wege keine Information gewonnen werden. Neben anderen Gründen spricht insbesondere die hohe Umsetzungsgeschwindigkeit, auf

Grund deren den Einzelschritten Geschwindigkeitskonstanten von mindestens 10^6 M^{-1} sec^{-1} zuzuordnen sind (98), für einen von KEPERT (32) vorgeschlagenen Additionsmechanismus. Die Geschwindigkeitskonstante der Kondensation von $HCrO_4^-$ zu $Cr_2O_7^{2-}$ z.B. liegt dagegen bei 1 M^{-1} sec^{-1} (98) (113).

Wenig läßt sich auch über die Struktur des primären Aggregationsproduktes aussagen. Da jedoch sämtliche bislang bekannten, aus wässriger Lösung gewonnenen Isopolymolybdate und -wolframate das $[MoO_6]$- bzw. $[WO_6]$-Oktaeder als Baueinheit aufweisen, liegt es nahe, das gleiche auch für dieses tetramere Teilchen anzunehmen. Möglicherweise hat das primäre Polymolybdat die in Abb. 28 wiedergegebene Struktur, die einen Ausschnitt aus den Strukturen von Hepta- und Oktamolybdat (Abb. 1) - zu denen es weiterreagiert - darstellt und dessen Formel $[Mo_4O_{16}]$ sich mit dem Reaktionsschema vereinbaren läßt. Interessant ist, daß im System H^+/WO_4^{2-} SCHWARZENBACH (98) (61) bei Raschtitrationen eine ähnliche W_4-Spezies als intermediäres Aggregationsprodukt fand und HÜLLEN (42) eine aus Oktaedern aufgebaute $[W_4O_{16}]$-Gruppe als eine der Baueinheiten des kristallinen Lithiumwolframats $7\ Li_2WO_4 \cdot 4\ H_2O$ entdeckte.

b) In einer anderen Serie von Experimenten wurden mit Hilfe des T-Sprung-Relaxationsverfahrens verschiedene Lösungen qualitativ auf ihre Einheitlichkeit bzw. das Vorliegen von Gleichgewichten geprüft. Die Versuchsdurchführung erfolgte in der üblichen, bereits beschriebenen Weise. Da die Ergebnisse zum größten Teil bereits diskutiert worden sind, seien sie hier nur summarisch wiedergegeben:

Im System H^+/MoO_4^{2-} kamen wässrige Lösungen von kristallinem Ammonium-Heptamolybdat $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24} \cdot x\ H_2O$ und acidifizierte

Tab. 20

p	[Mo] [Mol·l^{-1}]	pH	1/τ [sec^{-1}]
1.14	$2.0 \cdot 10^{-2}$ 1.5· " 1.0· " 0.5· "	4.66 4.61 4.47 4.35	$1.74 \cdot 10^{3}$ 1.71· " 1.69· " 1.46· "
1.50	$2.0 \cdot 10^{-2}$ 1.5· " 1.0· " 0.5· "	3.19 3.29 3.37 3.44	253 257 233 190

Molybdat-Lösungen der Ansäuerungsgrade p = 0, 0.2, 0.6, 1.14, 1.31, 1.50 und 1.56 zur Untersuchung. Mit Ausnahme von p = 0 und p = 1.56 wurden stets Effekte mit nur einer Relaxationszeit gemessen (Daten für p = 1.14 und p = 1.50 in Tab. 20); es müssen bei diesen p-Werten also jeweils zwei unabhängige Aggregationszustände vorliegen (vgl. Abschn. 2.1).

Im System H^+/WO_4^{2-} wurden Messungen durchgeführt an wässrigen Lösungen von kristallinem Natrium-Mono- und -Metawolframat und an Parawolframat-Lösungen, die nicht lange vorher durch Ansäuern einer Wolframat-Lösung auf p = 1.167 hergestellt waren. In den ersten beiden Fällen wurden keine Effekte registriert; bei den Parawolframat-Lösungen zeigte sich dagegen ein Relaxationssignal, das durch eine einzige Zeitkonstante der üblichen Größenordnung charakterisiert war und sich auf das in diesen Lösungen herrschende Gleichgewicht Para A $\rightleftharpoons$ Para B zurückführen ließ (vgl. (47)).

5 IR-Festkörper-Spektren

Aus den von SIEBERT (114) und WOODWARD u. ROBERTS (115) aufgenommenen und interpretierten Raman-Spektren sind die Normal-Schwingungsfrequenzen der freien Ionen WO_4^{2-} und MoO_4^{2-} in wässriger Lösung bekannt (Tab. 21 u. 22, Spalte 4); die dort vorgenommene Zuordnung läßt die tetraedrische Struktur der beiden Ionen erkennen und widerlegt damit frühere Vermutungen (116) über eine oktaedrische Koordination. Kristallographische Untersuchungen (37) (118) (1) an den kristallinen wasserfreien Verbindungen Na_2WO_4 und Na_2MoO_4 lassen ebenfalls auf diskrete MO_4-Tetraeder im Gitter schließen. Eine genaue Strukturbestimmung der Hydrate $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ liegt jedoch nicht vor. Es taucht die Frage auf, ob nicht die O-Atome der beiden Kristallwasser-Molekeln zur unmittelbaren Koordination des Molybdäns bzw. Wolframs beitragen und so das Metallatom von 6 Sauerstoffen oktaedrisch umgeben ist, wie dies an den kristallinen Isopolmolybdaten und -wolframaten beobachtet wurde. Aufschluß hierüber gibt eine Zuordnung der IR-Spektren.

IR-Festkörper-Spektren[+)] von $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ sowie von Na_2WO_4 und Na_2MoO_4, letztere nach HOERMANN (119) erhalten durch völliges Entwässern des Dihydrats bei 110°C, wurden mit einem Prismen-Doppelstrahlgerät der Fa. Leitz im Bereich zwischen 10000 cm^{-1} und 420 cm^{-1} gemessen (Abb. 29 und 30). Die Spektren von Nujol-Suspensionen und KBr-Presslingen unterschieden sich nicht.

[+)] Es lagen lediglich ältere Messungen ohne Diskussion vor (120) (121) (122); BUSEY und KELLER (123) erhielten ihre Ergebnisse unabhängig von uns.

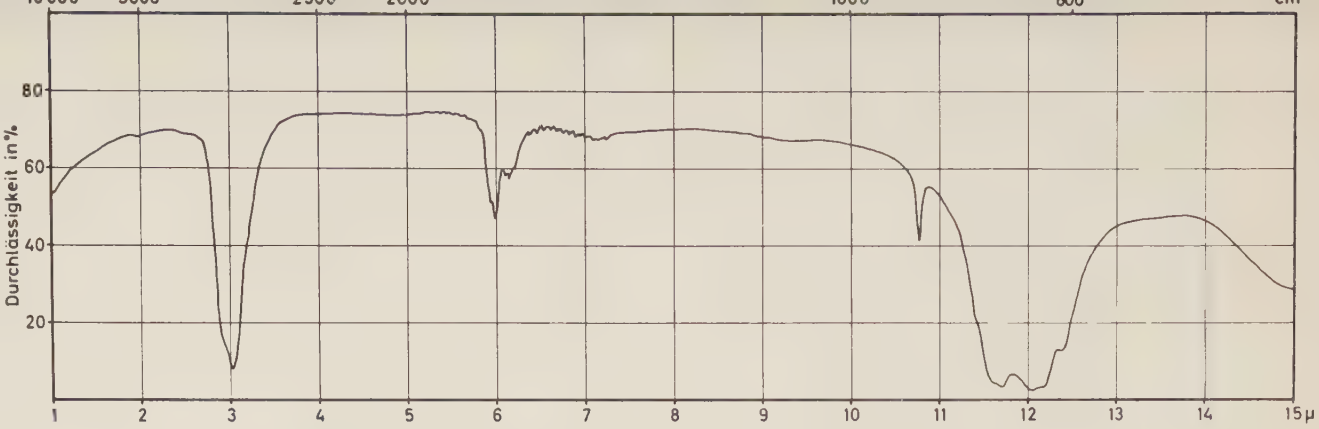
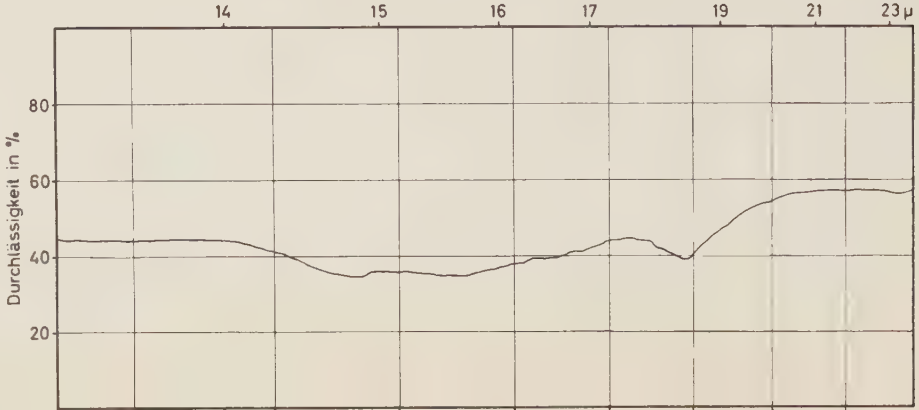


Abb. 29 IR-Absorptionsspektrum von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ in KBr



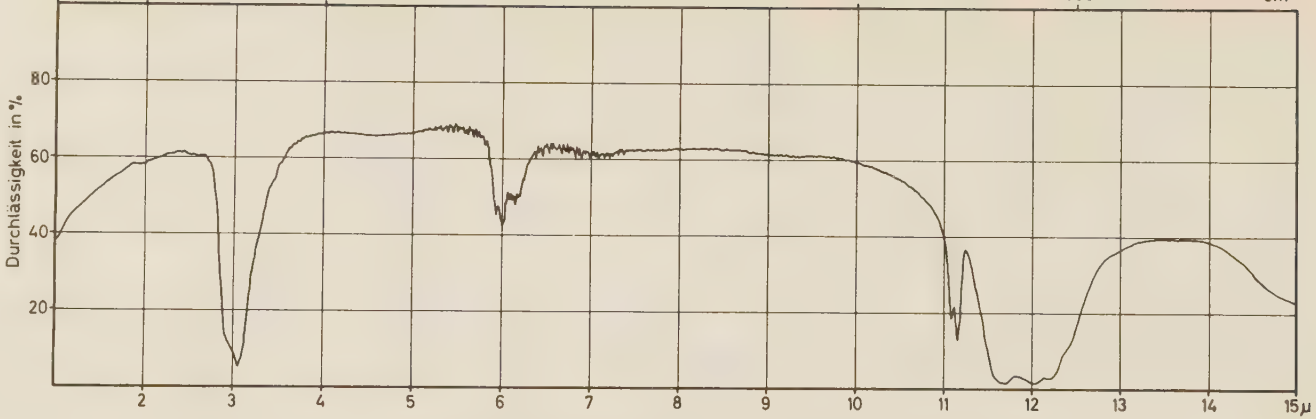
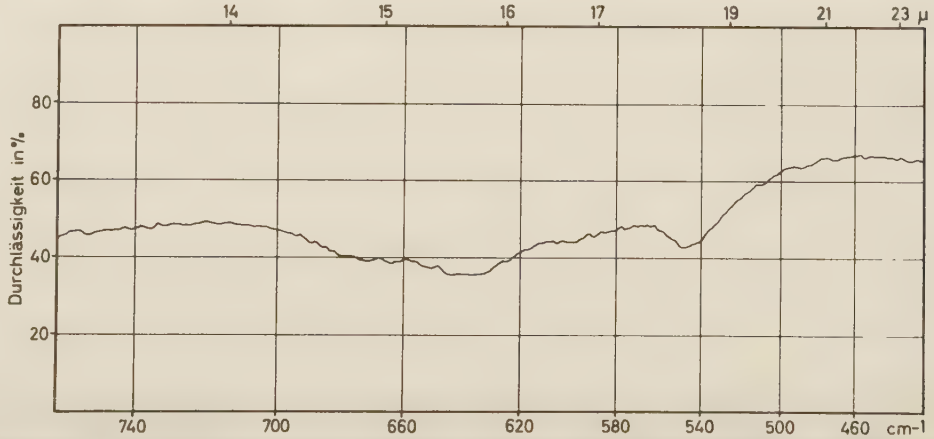


Abb.30 IR-Absorptionsspektrum von $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ in KBr



Tab. 21: Normalschwingungsfrequenzen von WO_4^{2-} in $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ +++)

	Irreduzible Darstellung T_d	Charakterist. Schwingung	Frequenz [cm^{-1}] WO_4^{2-}	Frequenz [cm^{-1}] $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$	Site-Gruppe C_2
ν_1	A_1 (R)	ν_s (WO)	928	928 (s)	A (R, IR)
ν_2	E (R)	δ_s (OWO)	320	(323) (347) (s) ++)	2 A (R, IR)
ν_3	F_2 (R, IR)	ν_d (WO)	833	859 828 808 (st, breit)	A (R, IR) + 2 B (R, IR)
ν_4	F_2 (R, IR)	δ_d (OWO)	(405)+)	(416) (s)	A (R, IR) + 2 B (R, IR)

+) Nach neueren Angaben (124) fallen die Frequenzen ν_2 und ν_4 zusammen.

++) Die eingeklammerten Frequenzen wurden von MILLER et al. (122) beobachtet.

+++) Weitere in den Spektren auftretende Frequenzen sind durch Kristallwasser bedingt; ν_s(OH) = 3310 bzw. 3250 cm^{-1} läßt Wasserstoff-Brücken vermuten.

Tab. 22: Normalschwingungsfrequenzen von MoO_4^{2-} in $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$

	Irreduzible Darstellung T_d	Charakterist. Schwingung	Frequenz [cm^{-1}] MoO_4^{2-}	Frequenz [cm^{-1}] $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Site-Gruppe C_1
ν_1	A_1 (R)	ν_s (MoO)	894	902 897 (m)	A (R, IR)
ν_2	E (R)	δ_s (OMoO)	314		2 A (R, IR)
ν_3	F_2 (R, IR)	ν_d (MoO)	833	856 832 819 (st, breit)	A (R, IR) + 2 B (R, IR)
ν_4	F_2 (R, IR)	δ_d (OMoO)	(407)[+)]		A (R, IR) + 2 B (R, IR)

Die Reduktion der reduziblen Darstellung des freien WO_4^{2-} bzw. MoO_4^{2-}-Ions mit der Punktgruppe T_d (125) ergibt $\Gamma_{schw} = A_1 + E + 2\,F_2$. Alle vier Normalschwingungen sind Raman-aktiv, jedoch nur $\nu_3(F_2)$ und $\nu_4(F_2)$ infrarot-aktiv. Die Hamiltonfunktion für die Schwingungen des Ions im Kristallfeld lautet $H = H_o + \gamma H'$, wobei H_o die Hamiltonfunktion für die Schwingung des freien Ions und H' die Störfunktion mit der Symmetrie des Kristallfeldes ist. Durch den Einfluß des Kristallfeldes können einerseits entartete Schwingungen (hier die Normalschwingungen zur Symmetrierasse F_2 und E) aufspalten und andererseits für das freie Ion verbotene Schwingungen (hier ν_1) angeregt werden. Entscheidend für die Auswahlregeln ist die site-Gruppe (126), die gleichzeitig übereinstimmen muß mit einer Untergruppe des freien Ions und mit einer Punktgruppe, die zu einer Untergruppe der Raumgruppe des

[+)] Vgl. Fußnote [+)] in Tab. 21.

Kristalls isomorph ist.

Als Raumgruppe des $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ wurde von PISTORIUS und SHARP (127) D_{2h}^{14} - Pbcn oder D_{2h}^{15} - Pbca ermittelt; die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Bei Zugrundelegung der Raumgruppe D_{2h}^{14} ergeben sich 2 $C_i(4)$ und $C_2(4)$ als Punktgruppen, die zu Untergruppen von D_{2h}^{14} isomorph sind. Da aber nur C_2 Untergruppe von T_d ist, muß dem WO_4^{2-}-Ion im Kristall die Lage C_2 zugeordnet werden. Aus der Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen (125) folgt, daß einmal die beiden dreifach entarteten Schwingungen $\nu_3(F_2)$ und $\nu_4(F_2)$ und die zweifach entartete Schwingung $\nu_2(E)$ im kristallinen $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ aufspalten und daß zum anderen die Schwingung $\nu_1(A_1)$, die für das freie Ion im IR verboten ist, im Spektrum des Kristalls auftreten kann.

Wie Tab. 21 zeigt, wird die theoretische Voraussage bestätigt. Die außerhalb des verfügbaren Meßbereiches liegende Normalschwingung $\nu_4(F_2)$ würde bei genügender Auflösung im Spektrum selbstverständlich auch aufgespalten erscheinen, da die Normalkoordinate von ν_4 sich nach der gleichen irreduziblen Darstellung transformiert wie ν_3. Die nach PISTORIUS und SHARP ebenfalls mögliche Raumgruppe D_{2h}^{15} würde im übrigen das beobachtete Spektrum in gleicher Weise erklären. Das IR-Spektrum des wasserfreien Na_2WO_4 zeigt weder die im freien Ion verbotene Schwingung ν_1 noch eine Aufspaltung der Frequenz $\nu_3(F_2)$, die auch hier bei 833 cm^{-1} liegt.

Aus der Übereinstimmung der Normalschwingungsfrequenzen des WO_4^{2-} im $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ mit den entsprechenden Frequenzen im freien WO_4^{2-}-Ion läßt sich wie bei den wasserfreien Monowolframaten auf WO_4-Einheiten im Gitter schließen, wobei die Tetraeder des freien WO_4^{2-}-Ions

stark verzerrt sind. Eine oktaedrische Umgebung des Wolframs, bei der die Sauerstoff-Atome der beiden Kristallwasser-Molekeln die Koordinationszahl von 4 auf 6 erhöhen würden, ist auch auf Grund des Alternativverbots für die Punktgruppe O_h auszuschließen: Die Normalschwingung ν_3 des kristallinen $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ erscheint sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum (128) als intensive Bande, dürfte aber bei oktaedrischer Symmetrie durch Verzerrung im Ramanspektrum höchstens schwach auftreten.

Das gleiche Ergebnis erhält man für $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$: PISTORIUS (129) fand die Raumgruppe D_{2h}^{15}-Pbca und 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit der daraus folgenden site-Symmetrie C_1 (130) lassen sich die gemessenen Frequenzen (Tab. 22) erklären, die mit den entsprechenden Bandenlagen im freien MoO_4^{2-}-Ion wieder übereinstimmen. Eine zusätzliche Aufspaltung von $\nu_1(A_1)$ wird offenbar durch eine Korrelationsfeld-Wirkung (131) (132) (133) hervorgerufen.

6 Zusammenfassung

a) System H^+/MoO_4^{2-}: Als primäres Isopolyanion entsteht bei sehr niedrigen Ansäuerungsgraden ein tetramerer Komplex unter Verbrauch von 6 H^+-Ionen; Di- und Trimolybdate treten nicht auf.
Bei p = 1.14 ist das Heptamolybdat-Ion $Mo_7O_{24}^{6-}$ das Hauptaggregationsprodukt, bei p = 1.50 das Okta-Anion $Mo_8O_{26}^{4-}$; die Lösungen enthalten jedoch jeweils noch eine andere Komponente.
Ein Reaktionsschema, das nur Hepta-Ionen in verschieden protonierten Formen vorsieht, ist auszuschließen.
Im Bereich von p = 1.50 findet die Aggregation ihren vorläufigen Abschluß.
Es wird die Konzentrationsabhängigkeit der Polyanionen-Bildung beobachtet.
Im kristallinen $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ besitzt Mo eine 4-fache Sauerstoff-Koordination.

b) System H^+/WO_4^{2-}: Eine Zusammenfassung und Diskussion der insgesamt erhaltenen Ergebnisse ist bereits an anderer Stelle (36) gegeben worden und wird durch Abb. 31 veranschaulicht. Zu ergänzen ist:
Die alkalische Desaggregation des Metawolframat-Ions $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ verläuft als bimolekulare Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 9.8 kcal·Mol^{-1} und einer Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur von 0.2 M^{-1} sec^{-1}, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im nucleophilen Angriff eines OH^--Ions auf das Polyion besteht.
Kristallines $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ enthält diskrete, verzerrt tetraedrische WO_4-Einheiten.

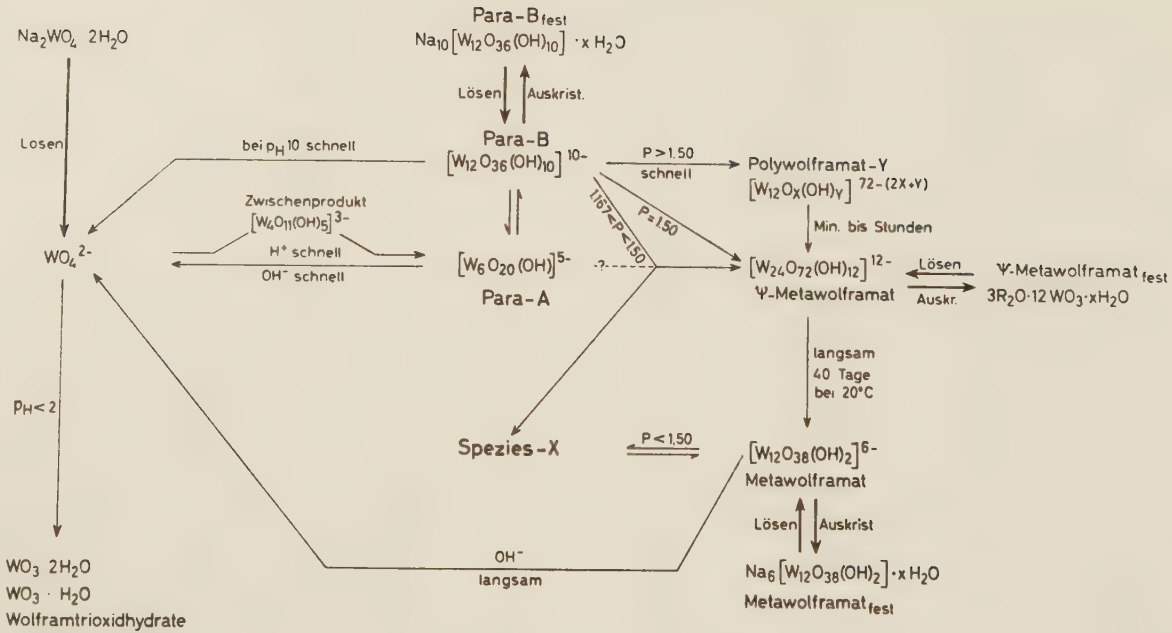


Abb. 31 Vorgänge beim Ansäuern einer Monowolframat-Lösung

Literaturverzeichnis

(1) A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, 3 rd ed., Clarendon Press, Oxford 1962, p. 432, 442, 623

(2) R.J. GILLESPIE, J. Chem. Soc. 1950, 2516;
S.J. BASS, R.J. GILLESPIE u. E.A. ROBINSON, J. Chem. Soc. 1960, 821;
H. CERFONTAIN, Rec. Trav. chim. 80, 257 (1961)

(3) R.J. GILLESPIE u. E.A. ROBINSON, Canad. J. Chem. 40, 658 (1962)

(4) J. MEYER u. V. STATECZNY, Z. anorg. allg. Chem. 122, 16 (1922)

(5) G. JANDER u. F. KIENBAUM, Z. anorg. allg. Chem. 316, 41, 54, 63 (1962)

(6) M. MYA THA, Dissertation, Göttingen 1965

(7) P.J. ANTIKAINEN, Suomen Kemistilehti 28 B, 135 (1955); 30 B, 22 (1957)

(8) D.A. EVEREST u. W.J. POPIEL, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 153 (1958)

(9) J.E. EARLEY, D. FORTNUM, A. WOJCICKI u. J.O. EDWARDS, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1295 (1959)

(10) P. SOUCHAY u. M. TEYSSEDRE, Compt. rend. 236, 1965 (1953);
M. LOURIJSEN-TEYSSEDRE, Bull. Soc. chim. France 1955, 1196

(11) G. JANDER, Z. angew. Chem. 41, 201 (1928);

G. JANDER u. K.F. JAHR, Koll.-Beih. 41, 1 (1935)

(12) L.W. ÖHOLM, Finska Kemistsamfundets Medd. 49, 9 (1940); ref.: C.A. 35, 2054 (1941)

(13) G. JANDER u. H. SPANDAU, Z.anorg. allg. Chem. 249, 65 (1942)

(14) A. KISS u. K. BIRO, Acta Univ. Szegediensis, Chem. et Phys., 2, 90 (1948); ref.: C. A. 44, 5706 (1950)

(15) M. BALL u. G. OLDHAM, J. Chem. Soc. 1963, 3424

(16) A. MARTENS u. G. CARPÉNI, J. Chim. Phys. 60, 534 (1963)

(17) A. BYSTRÖM u. K.A. WILHELMI, Acta Chem. Scand. 5, 1003 (1951)

(18) E.D. SEITER, Thesis Rutgers Univ., New Brunswick, N.J., 1957; Diss. Abstr. 17, 2171 (1957)

(19) GMELINs Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 52, Chrom, Teil B, 8. Aufl., Weinheim/Bergstr. 1962

(20) A. BYSTRÖM u. K.A. WILHELMI, Acta Chem. Scand. 4, 1131 (1950)

(21) R. WESTRIK u. C.H. MACGILLAVRY, Acta Cryst. 7, 764 (1954)

(22) G. ANDERSSON u. A. MAGNELI, Acta Chem. Scand. 4, 793 (1950)

(23) L. KIHLBORG, Arkiv Kemi 21, 357 (1963)

(24) G. ANDERSSON, Acta Chem.Scand. 7, 154 (1953)

(25) L. SVANBERG u. H. STRUVE, Svenska Akad. Handl. 1848 I, 28; J. prakt. Chem. 44, 278 (1848); F.E. ZENKNER, J. prakt. Chem. 58, 487 (1853); M. DELAFONTAINE, Arch. phys. nat. [2] 23, 15 (1865); J. prakt. Chem. 95, 141 (1865); F. ULLIK, Lieb. Ann. 144, 204, 320 (1867); 153, 373 (1870)

(26) M. MARGUERITTE, J. prakt. Chem. 35, 247 (1845); Ann. Chim. Phys. [3] 17, 479 (1846); A. LAURENT, Ann. Chim. Phys. [3] 21, 59, 63, (1847); W. LOTZ, Lieb. Ann. 91, 58, 70 (1854); C. SCHEIBLER, J. prakt. Chem. 83, 276, 299 (1861); C. MARIGNAC, Ann. Chim. Phys. [3] 69, 9 (1863)

(27) GMELINs Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 53, Molybdän, 8. Aufl., Berlin 1935

(28) GMELINs Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 54, Wolfram, 8. Aufl., Berlin 1933

(29) G. JANDER u. K.F. JAHR, Kolloid-Beih. 41, 1 (1934)

(30) P. SOUCHAY, Ann. Chim. 18, 61, 73, 169 (1943); Polyanions et Polycations, Gauthier-Villars Ed., Paris 1963

(31) I. LINDQVIST, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 15, No. 1 (1950)

(32) D.L. KEPERT, Progr. Inorg. Chem. 4, 199 (1962)

(33) J. AVESTON, E.W. ANACKER u. J.S. JOHNSON, Inorg. Chem. 3, 735 (1964)

(34) J. AVESTON, Inorg. Chem. 3, 981 (1964)

(35) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL u. S. Iftikhar ALI, Z. Natur-

forschg. 20b, 192 (1965)

(36) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL, W. HÖLTJE u. E. SCHWARZMANN, Z. Naturforschg. 20b, 725 (1965)

(37) I. LINDQVIST, Acta Chem.Scand. 4, 1066 (1950); ibid. 14, 960 (1960)

(38) I. LINDQVIST, Arkiv Kemi 2, 325 (1950)

(39) I. LINDQVIST, Arkiv Kemi 2, 349 (1950)

(40) I. LINDQVIST, Acta Cryst. 5, 667 (1952)

(41) R. SIGNER u. H. GROSS, Helv. Chim. Acta 17, 1076 (1934); J.F. KEGGIN, Nature 131, 908 (1933); Proc. Roy. Soc. (London) A 144, 75 (1934); J.W. LINNETT, J. Chem. Soc. 1961, 3796

(42) A. HÜLLEN, Naturwissensch. 51, 508 (1964); Angew. Chem. 76, 588 (1964)

(43) W.N. LIPSCOMB, Inorg. Chem. 4, 132 (1965)

(44) E. SCHWARZMANN, Naturwissensch. 50, 519 (1963)

(45) K.F. JAHR, J. FUCHS u. P. WITTE, Angew. Chem. 76, 581 (1964); K.F. JAHR, J. FUCHS, P. WITTE u. E.P. FLINDT, Chem. Ber. 98, 3588 (1965)

(46) O. GLEMSER u. W. HÖLTJE, Z. Naturforschg. 20b, 492 (1965)

(47) O. GLEMSER u. W. HÖLTJE, Z. Naturforschg. 20b, 398 (1965)

(48) W. HÖLTJE, Diplomarbeit, Göttingen 1963

(49) J.S. ANDERSON, Nature 140, 850 (1937)

(50) H. L. SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer-Verlag, Berlin 1961

(51) F. J. C. ROSSOTTI u. H. ROSSOTTI, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, New York 1961

(52) F. J. C. ROSSOTTI in: J. LEWIS u. R. G. WILKINS, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publ., New York 1960

(53) L. G. SILLÉN u. A. E. MARTELL, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, The Chemical Society, Special Publication No. 17, London 1964

(54) L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. 8, 299, 318 (1954);
B. HEDSTRÖM, ibid. 9, 613 (1955);
G. BIEDERMANN u. L. G. SILLÉN, ibid. 10, 1011 (1956);
L. G. SILLÉN, ibid. 15, 1981 (1961);
L. G. SILLÉN, ibid. 10, 186, 203, 803 (1956)

(55) F. J. C. ROSSOTTI u. H. S. ROSSOTTI, Acta Chem. Scand. 9, 1166 (1955)

(56) L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. 16, 159, 173 (1962);
ibid. 18, 1085 (1964);
N. INGRI u. L. G. SILLÉN, Arkiv Kemi 23, 97 (1965)

(57) L. G. SILLÉN, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 176 (1958)

(58) L. G. SILLÉN, Quarterly Reviews 13, 146 (1959)

(59) L. G. SILLÉN, Aqueous Hydrolytic Species, Proc. of The Robert A. Welch Foundation Conferences, Houston, Texas, 1962

(60) Y. SASAKI, Abstracts, VII th Intern. Conf. on Coord. Chem., Stockholm 1962, p. 171

(61) G. SCHWARZENBACH, G. GEIER u. J. LITTLER, Helv. Chim. Acta 45, 2601 (1962)

(62) Y. SASAKI, I. LINDQVIST u. L.G. SILLÉN, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 93 (1959);
Y. SASAKI u. L.G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. 18, 1014 (1964)

(63) O. GLEMSER u. E. PREISLER, Z. anorg. allg. Chem. 303, 303, 316 (1960)

(64) O. GLEMSER u. W. HOLZNAGEL, Abstracts, VII th. Intern. Conf. on Coord. Chem., Stockholm 1962, p. 173

(65) M. EIGEN u. L. De MAEYER, in: Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII, Part II;
S. L. FRIESS, E.S. LEWIS u. A. WEISSBERGER, Ed., Interscience Publ., New York 1963, Chapter XVIII.

(66) P. SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. France 1947, 914;
L.C.W. BAKER u. M.T. POPE, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4176 (1960)

(67) R.S. TOBIAS, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 348 (1961)

(68) Th. SVEDBERG u. K.O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge, Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1940

(69) H.K. SCHACHMAN, Ultracentrifugation in Biochemistry, Academic Press, New York 1959

(70) H.G. ELIAS, Ultrazentrifugen-Methoden, Beckman Instruments, München 1961

(71) H. FUJITA, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Academic Press, New York 1962

(72) W. HOLZNAGEL, Dissertation, Göttingen 1961

(73) H.G. ELIAS, Angew. Chem. 73, 209 (1961)

(74) O. LAMM, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 17 A, No. 26 (1944)

(75) Ultracentrifugal Analysis in Theory and Experiment, J.W. WILLIAMS, Ed., Academic Press, New York 1963

(76) M.C. BAKER, P.A. LYONS u. S.J. SINGER, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2011 (1955); J. Phys. Chem. 59, 1074 (1955)

(77) O. GLEMSER u. W. HOLZNAGEL, Angew. Chem. 72, 918 (1960)

(78) O. LINDQVIST u. G. LUNDGREN, Acta Chem. Scand., im Druck (Privatmitteilung)

(79) M.L. FREEDMAN, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3834 (1959)

(80) V.I. SPITSYN u. G.N. PIROGOVA, Zhurn. Neorg. Khim. 2, 2102 (1957); Doklady Akad. Nauk SSSR 115, 322 (1957)

(81) V.I. SPITSYN, Aktuelle Probleme der anorganischen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin 1958

(82) G. JANDER, Z. physik. Chem. A 187, 149 (1940); G. JANDER u. F. EXNER, ibid. A 190, 195 (1942)

(83) R.S. SAXENA u. O.P. SHARMA, Z. anorg. allg. Chem. 333, 154 (1964)

(84) H.P. STOCK, Z. Naturforschg. 20b, 933 (1965)

(85) W.D. LANSING u. E.O. KRAEMER, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1471 (1936)

(86) M. THEODORESCO, Compt. rend. 210, 297 (1940); M. CORDIER, M. MURGIER u. M. THEODORESCO, ibid. 211, 28 (1940)

(87) H.A. LEVY, P.A. AGRON u. M.D. DANFORD, J. Chem. Physics 30, 1486 (1959)

(88) A.A. BABAD-ZAKHRYAPIN u. N.S. GORBUNOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1962, 1870; ref.: C.A. 58, 7448 (1963)

(89) G. CARPÉNI, Bull. Soc. Chim. France 1947, 484

(90) J.B. GOEHRING u. S.Y. TYREE, Abstracts, VII th Intern. Conf. on Coord. Chem., Stockholm 1962, p. 172

(91) M.C. BAKER, P.A. LYONS u. S.J. SINGER, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2011 (1955)

(92) J.S. JOHNSON, K.A. KRAUS u. G. SCATCHARD, J. Phys. Chem. 64, 1867 (1960)

(93) Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, herausg. von G. BRAUER, 2. Aufl., F. Enke, Stuttgart 1960 - 1962

(94) H. FALKENHAGEN, Elektrolyte, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1953

(95) G. KORTÜM, Elektrolytlösungen, Leipzig 1941; Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962

(96) R.A. ROBINSON u. R.H. STOKES, Electrolyte Solutions, 2nd ed., Butterworths, London 1959

(97) C.W. DAVIES, Ion Association, Butterworths, London 1962

(98) G. SCHWARZENBACH u. J. MEIER, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 302 (1958)

(99) A. VISTE u. H.B. GRAY, Inorg. Chem. 3, 1113 (1964)

(100) Y.J. ISRAELI, Bull. Soc. chim. France 1964, 2692

(101) R. RIPAN u. G. MARCU, Studii Cercetari Chim.[Cluj] 10, 17 (1959)

(102) J.F. DUNCAN u. D.L. KEPERT, J. Chem. Soc. 1961, 5317; J. Chem. Soc. 1962, 205

(103) V.I. SPITSYN, Zhurn. Neorg. Khim. 2, 502 (1957)

(104) V.I. SPITSYN u. V.Ya. KABANOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 132, 1114 (1960)

(105) V.I. SPITSYN u. V.Ya. KABANOV, Z. anorg. allg. Chem. 322, 248 (1963)

(106) V.Ya. KABANOV u. V.I. SPITSYN, Doklady Akad. Nauk SSSR 148, 109 (1963)

(107) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL u. W. HÖLTJE, Z. anorg. allg. Chem. 342, 75 (1966)

(108) J.R. HULETT, Quart. Rev. [London] 18, 227 (1964)

(109) M. EIGEN, Z. physik. Chem. NF 1, 176 (1954)

(110) G. CZERLINSKI u. M. EIGEN, Z. Elektrochem. 63, 652 (1959)

(111) M. EIGEN, Z. Elektrochem. 64, 115 (1960)

(112) E.M. EYRING, Survey of Progress in Chemistry 2, 57 (1964)

(113) J.H. SWINEHART u. G.W. CASTELLAN, Inorg. Chem. 3, 278 (1964)

(114) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 275, 225 (1954)

(115) L.A. WOODWARD u. H.L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. 52, 615 (1956)

(116) J. GUPTA, Nature 140, 685 (1937); Indian J. Phys. 12, 223 (1938)

(118) L.N. BECKA u. R.J. POLJAK, Anales asoc. quim. arg. 46, 204 (1958)

(119) F. HOERMANN, Z. anorg. allg. Chem. 177, 145 (1928)

(120) C. DUVAL u. J. LECOMTE, Compt. rend. 239, 249 (1954)

(121) F.A. MILLER u. C.H. WILKINS, Analyt. Chem. 24, 1253 (1952)

(122) F.A. MILLER, G.L. CARLSON, F.F. BENTLEY u. W.H. JONES, Spectrochim. Acta 16, 135 (1960)

(123) R.H. BUSEY u. O.L. KELLER, J. Chem. Phys. 41, 215 (1964)

(124) H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966

(125) E.B. WILSON, J.C. DECIUS u. P.C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955

(126) R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946)

(127) C.W.F.T. PISTORIUS u. W.E. SHARP, Acta Cryst. 14, 316 (1961)

(128) M. THEODORESCO, Compt. rend. 210, 175 (1940); 216, 177 (1943)

(129) C.W.F.T. PISTORIUS, Z. Krist. 114, 154 (1960)

(130) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham (England) 1952

(131) S. BHAGAVANTAM u. T. VENKATARAYUDU, Proc. Indian Acad. Sci. A 9, 224 (1939)

(132) D.F. HORNIG, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948)

(133) H. WINSTON u. R.S. HALFORD, J. Chem. Phys. 17, 607 (1949)

Lebenslauf

Am 11. August 1938 wurde ich als Sohn des Buchdruckermeisters Georg Höltje und seiner Ehefrau Erika, geb. Schmidt, in Hannover geboren.

Nach meiner Grundschulzeit in Ahnsbeck/Kreis Celle und Hannover besuchte ich ab 1948 die Bismarckschule in Hannover, an der ich 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Zum Wintersemester 1957/58 nahm ich das Chemiestudium an der Universität Göttingen auf. Hier fertigte ich im Anorganisch-Chemischen Institut unter der Leitung von Prof. Dr. O. Glemser meine Diplomarbeit an, bestand 1963 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker und bin seitdem weiterhin am Institut tätig.